

Shuichuli

制浆造纸工业废水处理

杨学富 主编

实用水处理技术丛书



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

实用水处理技术丛书

制浆造纸工业废水处理

杨学富 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

制浆造纸工业废水处理/杨学富主编. —北京:化学工业出版社, 2001.5
(实用水处理技术丛书)
ISBN 7-5025-2822-9

I. 制… II. 杨… III. 造纸工业-工业废水-废水处理 IV. X793

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 15995 号

实用水处理技术丛书

制浆造纸工业废水处理

杨学富 主编

责任编辑: 孟嘉 郎红旗

责任校对: 马燕珠

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 295 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2822-9/X·41

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

当今，制浆造纸工业废水污染治理在世界范围内都是水环境保护工作的热点。尤其是在我国，制浆造纸工业所用原料种类多、工艺类型多、企业平均生产规模较小、技术与装备水平较低。因此，我国的制浆造纸废水对环境的污染程度比国际上其他国家和地区更为严重，治理难度更大。

为控制制浆造纸废水污染环境，引导造纸工业废水处理，逐步实行清洁生产和可持续发展，推广应用先进的制浆造纸工业废水处理技术是个重要途径。

《制浆造纸工业废水处理》一书密切结合制浆造纸生产工艺，介绍了制浆造纸工业废水的产生、特征及其对环境的危害，重点阐述了制浆造纸废水的物理化学处理法、好氧生物处理法、厌氧生物处理法以及污泥处置等内容。其中包括与各种方法相关的基础理论、基础知识、处理工艺、设备特点及其设计计算等。所涉及到的资料大多来自国内外的近期文献及编著者的研究成果，一定程度上反映了制浆造纸废水处理的新技术和发展的新趋向。本书比较详细地论述了剩余污泥减量化技术，内容新颖，理论与实用价值都很大。同时还编入了制浆造纸废水处理的8个工程实例，比较翔实地介绍了各工程实例的工艺流程、典型设备、运行经验及技术经济情况，理论与实践密切结合，是难得的工程设计与生产运行参考资料。此外还比较全面地介绍了我国制浆造纸工业清洁生产的潜力和机会，对实现我国制浆造纸工业的清洁生产有重要的参考价值。

相信本书出版后，对从事制浆造纸工业废水处理研究、设计及

生产管理的广大读者将会有很大的帮助，对在其他领域从事环保工作的读者也将会有很大的益处。

A handwritten signature in black ink, appearing to read '刘洪亮' (Liu Hongqiang). The signature is fluid and stylized, with a vertical line separating the characters.

2001 年 3 月

前 言

以工业文明为特征的 20 世纪,工业污染和生态破坏以前所未有的速度发展;但与此同时,也唤醒了人类拯救地球、保护家园的意识,实现可持续发展已成为人类共同的选择。在中国,环境保护已被规定为一项基本国策,受到高度重视。制浆造纸工业为中国国民经济的发展作出了重要的贡献,然而也付出了重大的环境代价。制浆造纸工业废水的污染使许多地区农业、水产业的发展及人民健康受到严重危害。因此,解决制浆造纸废水污染问题已受到全社会的普遍关注。

过去的二三十年间,中国投入大量人力、物力及财力研究开发制浆造纸废水治理新技术,同时也引进国外的不少新工艺、新设备,在制浆造纸废水处理的理论与实践上都取得了长足进步。

带着对 21 世纪的无限憧憬,造纸环保事业将开始新的征程,在此之际,编著本书以期对制浆造纸污染控制有所裨益。

本书编写过程中参考和研究了国内外较新的文献资料、生产实践及研究成果。本书主要内容包括制浆造纸废水的物理化学处理法、好氧生物处理法、厌氧生物处理法以及污泥处置等。结合制浆造纸废水污染物的性质,重点介绍处理工艺及设备特点,也在一定程度上阐述了与某些方法相关的物理、化学、物理化学及生物化学的理论基础,以供不同读者的需要。本书用较大篇幅介绍了 8 个工程实例,其中既有经过多年生产运行考验,证明其技术是成熟的,也有刚刚从国外引进的新工艺及新设备,已取得相当好的环境经济效益的。

本书参编人员分工如下。杨学富:第一章(1~5 节)、第二章(1, 3~7, 9, 10 节)、第三章、第四章、第五章(1~5 节)、第七章(6 节)、第八章(1, 5 节)、第九章(4 节);崔莉凤:第一章

(6节);曹宪斌:第二章(2节)、第七章(8节);张锐:第二章(8节)、第七章(1节);钱学江:第五章(6节);刘雨:第六章;李增良:第七章(2,5节);李晓东:第七章(3节);田旭中、周焕祥:第七章(4节);张玮:第七章(7节);李汉平:第八章(2,3,4节);王荣选:第九章(1~3,5节)。

中国工程院院士刘鸿亮先生欣然为本书作序。本书编写过程中,还得到了中国著名造纸专家钟香驹教授的支持和帮助,我的学生李伟等人也做了许多工作。在此一并表示感谢!

由于编著者水平所限,本书缺点和错误在所难免,热忱欢迎读者批评指正。

杨学富

2001年3月于北京

内 容 提 要

本书为《实用水处理技术丛书》之一，首先介绍了制浆造纸工业废水处理的概况，进一步阐释了物理化学、好氧、厌氧方法处理造纸废水的基本原理和操作方法，讲解了污泥处置的方法、设备以及清洁生产等内容；同时用较大篇幅介绍了8个工程应用实例，基本反映了我国目前应用的国内、国外工艺和设备的现状。

本书理论与实践结合、国内经验与国外技术兼顾，内容丰富，实用性强，可供制浆造纸工业从事水污染治理的技术、管理人员，从事环境保护、水处理工程的其他人员，以及相关专业大专院校师生参考使用。

目 录

第一章 概述	1
第一节 制浆造纸工业水污染概况	1
第二节 制浆造纸工业废水的产生	2
一、备料过程中的废水	2
二、蒸煮废液	3
三、污冷凝水	5
四、机械浆及化学机械浆废水	5
五、洗浆、筛选废水	6
六、废纸回用过程的废水	7
七、漂白废水	7
八、造纸废水	8
第三节 制浆造纸工业废水中的污染物对环境的危害	8
一、需氧物质	8
二、合成有机物	10
三、有机卤化物	11
四、颜色	13
五、植物营养物	13
六、pH 值	13
七、悬浮物	13
第四节 主要污染参数及污染负荷分布	14
一、制浆造纸废水的污染参数	14
二、制浆造纸废水污染负荷	14
第五节 厂内治理与厂外治理	17
第六节 制浆造纸废水污染的河水自净模式	17
一、污染物在河水中的行为	17
二、水质预测模式	19
三、某制浆造纸废水污染的河流自净过程	21

参考文献	28
第二章 制浆造纸工业废水物理化学处理法	30
第一节 重力沉降法	30
一、沉降理论	30
二、沉淀池	38
第二节 气浮法	41
一、高效气浮器	42
二、CXQF 高效气浮器的设计计算	44
第三节 调节池	45
一、调节池的作用	45
二、两种常见的调节池	46
三、调节池的设计计算	47
第四节 混凝法	47
一、混凝法基础	47
二、混凝剂与助凝剂	50
三、加药混合与反应	50
四、混凝剂的选择及最佳混凝工艺的确定	51
五、混凝法在制浆造纸废水处理中的应用	53
第五节 化学氧化法	54
第六节 电絮凝法	56
第七节 化学沉淀法	60
第八节 黑液碱回收	62
一、碱回收系统简介	62
二、碱回收的意义	63
三、黑液燃烧过程及化学反应	64
第九节 吸附法	66
一、吸附过程原理	66
二、影响吸附的因素	69
三、竞争吸附	73
四、有效扩散系数	76
五、吸附操作方式及设备	80
六、吸附装置设计	82
七、吸附剂的再生	85

八、吸附法在制浆造纸废水处理中的应用	87
第十节 膜分离法	90
一、反渗透法	91
二、超滤法	103
三、造纸废水处理中的膜技术	104
参考文献	107
第三章 好氧生物处理法	109
第一节 微生物处理基础	109
第二节 细菌增长动力学	113
一、动力学方程	113
二、影响细菌生长的因素	114
第三节 废水好氧处理系统数学模式	115
一、悬浮生长系统的数学模式	115
二、曝气稳定池的简单数学模式	116
三、活性污泥系统的数学模式	118
四、复杂化的数学模式介绍	122
第四节 氧传递与曝气器	122
一、氧传递	123
二、曝气器	124
第五节 各种不同生物处理系统运行经验	125
一、贮存氧化池	125
二、曝气稳定塘	126
三、活性污泥法	135
四、活性污泥系统的进展	138
五、纯氧曝气活性污泥法	150
六、两级生物处理法	151
七、生物滴滤池	151
八、土地处理法	152
参考文献	159
第四章 厌氧处理法	160
第一节 概述	160
第二节 厌氧法中生物化学与微生物学基础	161
第三节 废水特性与可厌氧性	162

第四节 厌氧处理过程动力学	165
一、基质去除	165
二、生物质产量	166
三、温度对动力学常数的影响	166
第五节 生物气产量及组成	167
第六节 营养物质	168
第七节 pH 值与碱度	168
第八节 抑制性和毒性	170
第九节 废水可厌氧性的实验研究实例	172
一、研究的基本情况	172
二、可厌氧降解性研究	172
三、结论	175
第十节 厌氧塘	175
第十一节 厌氧接触法	177
第十二节 上流式厌氧污泥床	179
一、UASB 的特点	179
二、三相分离设计	181
第十三节 厌氧滤池	188
第十四节 厌氧流化床	190
第十五节 混合系统	192
第十六节 去除无机硫化物方法	194
第十七节 厌氧-好氧结合法漂白废水脱氯	196
第十八节 厌氧法在造纸废水处理中的应用前景	197
参考文献	198
第五章 污泥处置	200
第一节 概述	200
一、污泥的产生	200
二、污泥处置	200
第二节 污泥浓缩	202
一、重力浓缩	202
二、气浮浓缩	205
第三节 污泥稳定	207
一、厌氧分解	207

二、好氧分解	208
三、石灰分解法	208
第四节 污泥脱水设备	208
一、真空过滤机	208
二、V 型压滤机	209
三、卧螺离心机	211
四、压力过滤机	213
五、带式压滤机	213
六、螺旋压滤机	216
第五节 污泥最终处置	217
一、焚烧	217
二、土地填埋	219
三、土地应用	219
第六节 超临界水氧化法	220
一、超临界水及其化学反应	220
二、超临界水氧化法	222
三、SCWO 法处理制浆造纸厂污泥	224
四、超临界水氧化技术中的工程问题	229
参考文献	231
第六章 剩余污泥减量化技术	232
第一节 剩余污泥现状	232
第二节 好氧-沉淀-厌氧工艺	233
第三节 能量代谢解偶联技术	236
第四节 高溶解氧活性污泥系统	238
第五节 臭氧-活性污泥系统	240
第六节 控制污泥泥龄	241
第七节 膜-热稳定-活性污泥系统	242
第八节 系统的温度控制	243
参考文献	244
第七章 制浆造纸工业废水处理几种典型的工程实例	246
第一节 木浆黑液碱回收	246
一、工厂概况	246
二、碱回收工艺	246

三、综合评价	258
第二节 草浆黑液碱回收	259
一、黑液提取工段	259
二、黑液蒸发工段	261
三、燃烧工段	264
四、连续苛化工段	266
第三节 生物接触氧化法处理中段废水	268
一、工程概况	268
二、处理工艺	268
三、运行综合评价	271
第四节 Carrousel 氧化沟处理麦草浆中段废水	272
一、工程概况	272
二、处理工艺	273
三、主要构筑物及设备简介	274
四、调试运行情况及处理效果	274
五、处理工艺及运行情况总结与分析	275
六、工程投资、占地面积及运行成本	280
七、结语	280
第五节 完全混合式活性污泥法处理造纸废水	281
一、概况	281
二、废水处理前后水质指标与处理工艺流程	281
三、主要构筑物及设备特征	282
四、设备布置	284
五、运行情况及处理效果	284
六、运行情况分析和讨论	286
七、处理设施改造情况	287
八、动力消耗及运行成本	288
第六节 高温厌氧法处理纸浆厂废水	288
一、基本情况	288
二、工艺	289
三、主要设备	290
四、操作管理	291
第七节 厌氧法处理半化学草浆废液	291

一、基本情况	291
二、工艺、设备与管理	292
三、效益分析	295
第八节 CXQF 高效气浮器处理造纸白水	298
一、工程概况	298
二、处理工艺流程	299
三、综合评价	301
参考文献	301
第八章 清洁生产与 ISO 14000	302
第一节 清洁生产概念	302
第二节 清洁生产审核	303
一、生产审核的定义	303
二、生产审核的核心内容	303
三、生产审核的基本方法	304
四、生产审核的基本程序	304
五、清洁生产审核步骤的主要工作内容及输出成果	304
第三节 制浆造纸过程中的清洁生产	307
第四节 我国造纸企业清洁生产审核示范活动的若干启示	310
一、我国造纸企业的清洁生产潜力与机会	310
二、简单易行的无低费清洁生产方案示例	311
第五节 ISO 14000 环境管理国际标准	313
参考文献	314
第九章 制浆造纸废水装置设计概述	315
第一节 原始资料	315
第二节 装置建设场地选择	316
第三节 工艺流程的确定	317
第四节 平面布置与高程布置	318
一、平面布置	318
二、高程布置	319
第五节 设计实例	319
参考文献	321
附录一 中华人民共和国水污染防治法实施细则	322
附录二 国家环境保护标准 (GWPB 2—1999)	330

第一章 概 述

众所周知，造纸技术是中国古代四大发明之一，是中国劳动人民对人类社会的重大贡献。造纸工业与社会发展息息相关。纸张是信息的载体之一，是文化与经济交流中不可缺乏的物质。在现代生活中，它还被广泛地用作包装材料及卫生用品。目前，世界上发达地区纸张的人年均用量为 300kg 以上，而许多发展中国家则小于 10kg，可见制浆造纸工业还有巨大的发展潜力。但与此同时，造纸工业的污染问题十分严重，制约了其自身的发展，因此受到了人们的普遍关注。

第一节 制浆造纸工业水污染概况

制浆造纸工业的整个生产过程，包括从备料到成纸、化学品回收、纸张的加工等都需要大量的水，用于输送、洗涤、分散物料及冷却设备等。虽然生产过程中也有回收、处理、再用，但仍有大量的废水排入水体，造成了水环境严重污染。

据 1995 年统计，中国造纸工业总排水量为 23.9 亿 m^3/a ，仅次于化学工业及钢铁工业的年排水量，居第三位；化学耗氧物质排放量为 321.4 万 t/a ，占全国工业排放量的 1/3；据 1994 年统计，中国造纸工业排水中，悬浮物总排放量为 128.4 万 t/a 。造纸工业水污染治理已经成为造纸行业乃至全社会关注的热点，也是造纸企业生存与发展的关键。

造纸工业污染在美国被列为六大公害之一，其排水量占全国排水量的 1/15；在日本，被列为五大公害之一；在瑞典及芬兰，造纸工业排水中的有机污染物排放量占全部工业排水中有机污染物的 80%。可见，在世界范围内，解决造纸废水的污染问题也是迫在眉睫。

第二节 制浆造纸工业废水的产生

制浆造纸工业中的制浆是指利用化学方法，或者机械方法，或者化学与机械相结合的方法，使植物纤维原料离解变成本色纸浆或漂白纸浆的生产过程。造纸是指将纸浆抄造成纸产品的过程。制浆造纸过程可概括表示如图 1-1。

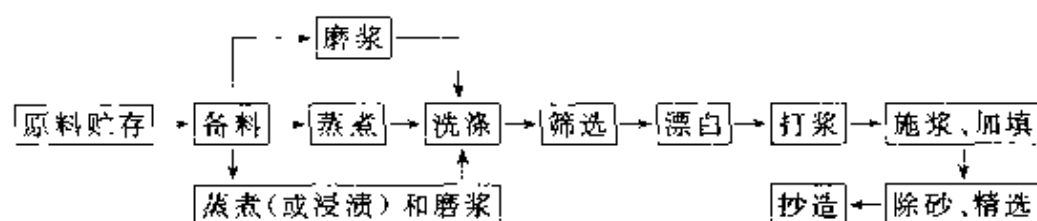


图 1-1 制浆造纸过程

目前，主要的制浆方法分类如图 1-2 所示。

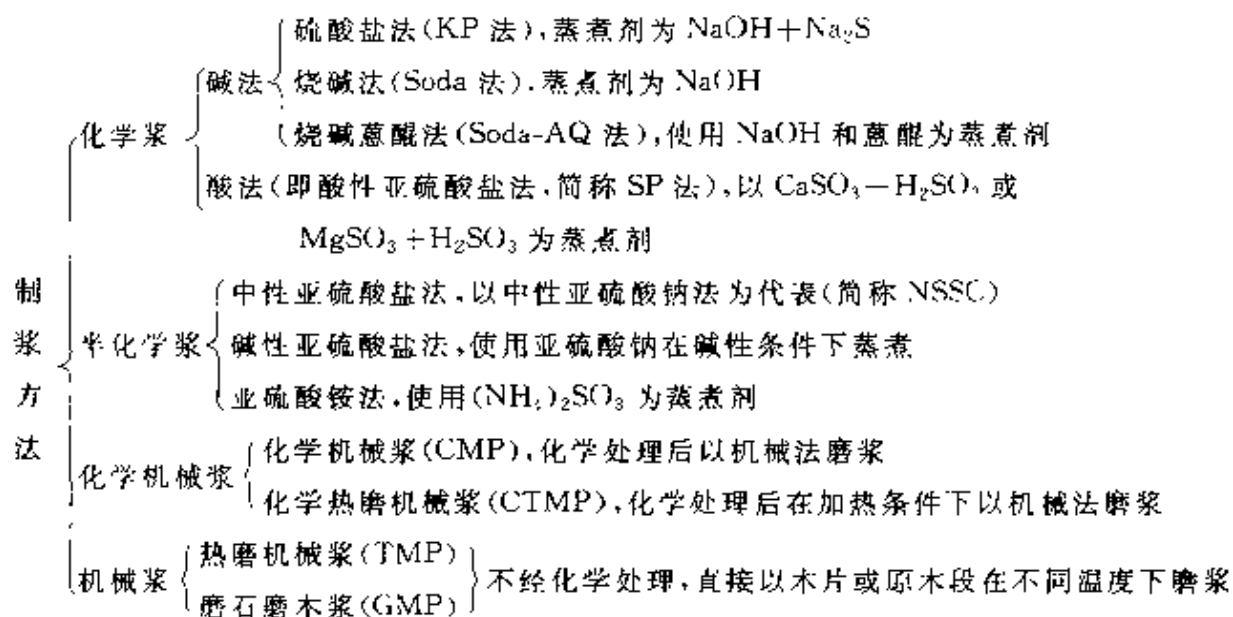


图 1-2 主要制浆方法分类

制浆造纸过程中的许多工艺环节都有废水产生。

一、备料过程中的废水

以木材为原料的制浆厂，备料废水主要包括洗涤水以及湿法剥皮机排出水。此废水主要含有树皮、泥砂、木屑以及木材中的水溶性物质，包括果胶、多糖、胶质及单宁等。

湿法剥皮废水经格栅及筛网后，可基本去除木屑和树皮，但还会有细小悬浮物留在废水中。每 1m^3 实积木材的备料废水量约为 30m^3 。

为减少污染负荷，有的制浆厂改用干法剥皮机，但其剥皮能力降低 50%。

不同的制浆方法，对木片大小及厚度要求不相同，备料废水量及水质也不相同。

以稻草或麦草为原料的制浆厂，在备料时，为防止草屑与尘土造成大气污染，一般都设有除尘设施，除尘器水封及除尘器排除灰尘的洗涤都要产生废水，废水中除含有悬浮固体外，还含有一定量草屑中的可溶性有机物。

二、蒸煮废液

植物纤维原料经化学蒸煮后，一般可得到 50%~80% 的纸浆，其余的 20%~50% 的物质溶于蒸煮液中。蒸煮结束时，提取蒸煮液。在碱法制浆中，此液呈黑色，故称为“黑液”；而在酸法制浆中，此液呈红色，故称为“红液”。二者均称为制浆废液。制浆废液的主要成分是木素、糖类及蒸煮所用的化学药剂。制浆方法和所用纤维原料不同，蒸煮废液的组成也有差异。

（一）黑液

碱法制浆包括烧碱法（Soda 法）制浆与硫酸盐法（KP 法）制浆，它们所用蒸煮化学药剂不同，前者为 NaOH ，后者为 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ 。碱法中，蒸煮后的纸浆与黑液组成一个流态的悬浊物系，黑液大部分分布于纸浆纤维之间的空隙内，部分存在于细胞腔内，也有少部分浸入细胞壁孔隙中。提取黑液是靠挤压、过滤及扩散作用，这是通过多段逆流提取及高温洗涤来实现的。一般情况下，生产 1t 碱法化学浆，产生 10m^3 稀黑液，其中含有原料有机物约为 1.0~1.5t，碱类物质约为 400kg。

实际上，纤维原料不同制浆废液成分也不同，如表 1-1 所示。

由表 1-1 可见，黑液中含有有机物与无机物两大类物质。有机物主要是碱木素、半纤维素和纤维素的降解产物；无机物中绝大部分

是各种钠盐，如硫酸钠、碳酸钠、硅酸钠，还有 NaOH、 Na_2S （硫酸盐法）。采用黑液碱回收，浆厂总排污负荷可减少 80%~85%，还可以回收黑液中有机物燃烧产生的热能及黑液中所含化学品，是解决制浆厂水污染的重要途径。

表 1-1 不同制浆原料黑液的主要成分

成 分	原 料							
	红松	落叶松	马尾松	蔗渣	桉	苇	稻草	麦草
w(固形物)/%	71.19	69.22	70.33	68.36	66.90	69.72	68.70	69.00
w(有机物)/% 木素	41.00	43.90	37.00	34.10		42.10	—	31.60
	挥发酸	7.84	11.18	11.35	16.20	12.68	17.70	13.30
	其他	51.16	41.62	51.62	49.70	45.02	—	52.70
w(无机物)/%	总碱	89.60	90.60	87.00	60.80	77.40	85.00	—
	Na_2SO_4	3.64	1.89	2.25	3.30	—	5.30	—
	SiO_2	0.75	1.89	0.75	7.14	5.11	8.83	15.00
	其他	6.01	7.51	10.00	28.46	—	0.87	—

(二) 红液

制浆所用的化学药剂是以钙、镁、钠、铵等为盐基的酸性亚硫酸盐或亚硫酸氢盐时，由于药液 pH 值较低，常称为酸法（SP 法）制浆。酸法制浆在制浆工业上所占比例较小，约为世界总浆产量的 6.6%。

此法的蒸煮废液，即前述的红液，有着十分复杂的化学成分，木素和纤维素是有机物中的主要成分，糖类含量也较多，还有制浆药剂。详见表 1-2。

表 1-2 亚硫酸盐浆红液成分

w(成分)/%	原 料	
	针叶材	阔叶材
木素磺酸盐	54	46
己糖	14	5
戊糖	5	14
糖衍生物(糖磺酸盐,糖醛酸盐)	20	22
挥发性有机物(醋酸、甲酸、呋喃等)	5	11
无机物	2	2

应特别指出的是,酸法中的亚硫酸铵法以亚硫酸铵为蒸煮药剂,其蒸煮废液中虽也是以木素、糖类为主要成分,但其肥分很高,总氮为 1.00%~1.87%,总钾为 0.30%~0.58%,还有一定量的磷,在一定条件下,此废液可以用于农业灌溉或制肥料。

红液也可以回收化学品及热能,这是解决红液污染的根本途径。不过,采用燃烧法回收盐基时,尽管钙、镁、钠、铵盐基红液都具有可行性,但其中镁盐基红液回收时,比其他盐基红液回收的工艺可行性高。红液综合利用用于生产酒精、酵母、香兰素、木精、黏合剂、扩散剂等,也颇受关注。

三、污冷凝水

化学法制浆过程中,蒸煮锅放汽和放锅排出的蒸汽,经直接接触冷凝器或表面冷凝器冷却产生的冷凝水,是污冷凝水的来源之一。碱法蒸煮过程中产生的污冷凝水,主要含有有萜烯类化合物、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮及糠醛等污染物;硫酸盐法制浆过程,还有硫化氢及有机硫化物。制浆纤维原料是针叶木时,冷凝液表面还会漂有一层松节油。

黑液与红液的化学品与热能回收之前,蒸发浓缩过程中产生的污冷凝水是浆厂污冷凝水的另一来源。黑液蒸发工序中,一般多效蒸发器中的第 1 效的冷凝水是新蒸汽冷凝水,可以供洗涤或苛化工序利用。其余各效的二次蒸汽冷凝水都或多或少带有甲醇、硫化物,有时还会有少量黑液。大约 60% 的黑液蒸发冷凝水只含有少量的挥发性污染物,可以循环使用,代替干净热水。但一般情况下,每吨浆可能产生 0.5~1.0t 污冷凝水需要处理。

在亚硫酸盐法浆厂中,红液蒸发污冷凝水是重要污染源。其中主要污染物是醋酸,其次是甲醇及糠醛,详见表 1-3。在蒸发前,用碱性物质中和稀红液(碱性物质的盐基,应同蒸煮时所用亚硫酸盐的盐基相同),可以降低冷凝液中的醋酸含量。冷凝液有时可以部分循环再用于制酸工序,但也有一定量的污冷凝水要处理。

四、机械浆及化学机械浆废水

机械浆得率在 90%~98%,因此污染物发生量较少,磨石磨木

表 1-3 红液蒸发污冷凝水的组成

单位: kg/t 浆

污染物名称	污冷凝液中含量	
	溶解浆	纸 浆
醋酸	28	19
甲醇	10.5	8.5
糠醛	5.5	2
甲酸	0.01	—
总计	44.01	29.5

浆 (GMP) 及木片磨木浆 (RMP) 尤其如此。预热磨木浆 (TMP) 由于磨浆温度较高, 木材溶出物多, 废水污染负荷相对较高。化学机械浆 (CMP) 属两步制浆法, 即纤维原料在进入机械磨浆之前, 先用化学药剂作温和地预处理, 故浆得率也较高, 污染物的排放负荷比化学制浆过程少得多, 但是比传统磨木浆 (如 GMP、RMP) 排污负荷可能高若干倍, 表 1-4 中给出的不同制浆过程中有机物溶出量可以表明这些制浆过程中的排污负荷的相对大小。

表 1-4 不同机械浆生产流程有机物质的溶出量

浆 种	有机物溶出量 / %	浆 种	有机物溶出量 / %
磨石磨木浆 (GMP)	1~2	化学机械浆 (CMP、CTMP、SCMP)	3~20
木片磨木浆 (RMP)	2		
预热磨木浆 (TMP)	2~5		

五、洗浆、筛选废水

洗浆过程中, 设备的跑、冒、滴、漏和洗浆机及相关的贮槽清洗水是洗浆废水的主要来源。而且这一废水的水质与水量和管理水平关系很大, 管理得好, 则基本上不排水。

浆料经洗涤提取蒸煮液后, 再经筛选, 去除其中杂质。其实, 不管是化学法、机械法, 还是化学机械法所得粗浆中都会含有生片、木节、粗纤维素及非纤维素细胞, 甚至还有砂砾、金属屑等, 因此都要进行筛选和净化。这一工艺环节需用大量的水, 而且筛选后还要浓缩排水, 它们是筛选废水的主要来源。对化学浆及化学机械浆来

说，洗涤与筛选废水的主要污染物同相应的蒸煮废液一样，其浓度高低与蒸煮废液提取率直接相关。此外，还会有一定量的悬浮纤维素。但对于机械浆，洗涤与筛选废水中的主要污染物是悬浮纤维以及纤维原料中的溶解性有机物。筛选后浓缩排水及尾浆净化排水，一般称之为“中段废水”。筛选系统的排水量约为 $50\text{m}^3/\text{t}$ 浆。如果采用筛选后浓缩排水循环到筛选前的稀释工序等措施，可以大幅度减少排水量。

六、废纸回用过程的废水

废纸经过碎解—净化—筛选—浓缩等几个阶段才能制成纸浆。一般用水力碎浆机碎解废纸，再经疏解机将小纸片疏解分散，然后进入净化、筛选及浓缩工序。废纸脱墨要使用化学药品，还要用洗涤法或浮选法洗除纸浆中的油墨粒子。回收 1t 二次纤维一般要排水约 100m^3 ，但其中污染物较少。

七、漂白废水

纸浆漂白分两类：一类是以氧化性漂白剂破坏木素及有色物质的结构，使其溶解，从而提高纸纯度与白度；另一类是以漂白剂改变有色物质分子上发色基的结构，使其脱色，但不涉及纤维组分损失。常用的氧化性漂白剂多是含氯化合物，因此使漂白废水污染严重。过氧化物漂白剂多用于高得率浆或废纸回收纸浆的漂白，它们不同于含氯漂白剂，不破坏木素及色素结构，也不使其溶解，浆损失少，污染较轻。

实际上，目前在化学浆漂白中常用多种漂白剂、多次漂白才能满足产品质量的要求。比如，传统漂白流程为 C—E—H 的三段漂白，其中，C 代表氯化，E 代表碱处理，H 代表次氯酸盐漂白。现在，常规漂白流程多为 C—E—H—E—P 或 C—E—H—D—E—D，其中，D 代表二氧化氯漂白，P 代表过氧化物漂白，C、E、H 所代表的工序与三段漂白流程时一样。

机械浆多用保护木素的漂白法，主要漂白剂为 H_2O_2 或连二亚硫酸盐等，由于漂白前后浆的洗涤与浓缩，产生漂白废水，其中主要含有有机物、悬浮物，并有颜色。使用含氯漂白剂时，有机污染

物中还有相当数量的氯化物。漂白度越高，有机污染物越多。此外，漂白废水中还含有剩余漂白剂。

为了减少污染，现已出现了许多新的漂白工艺，如氧-碱漂白、 O_3 漂白、气相漂白、置换漂白等。

八、造纸废水

造纸过程的废水主要来自打浆、纸机前筛选和抄造等工序。造纸机在生产过程中纸料在造纸网上流动时，浆料中添加的辅助化学品和助剂一部分保留在浆料中，另一部分则随着用于悬浮纤维的水流向网下。从网上纸料中脱除的水称为白水。白水含有纤维碎屑、小纤维、颜料、淀粉及染料等。

中国造纸机耗水量一般高于 $200m^3/t$ 。纸机排水中含有溶解性物质（约 $5\sim 10kg/t$ ）和悬浮物（约 $5\sim 50kg/t$ ），这些污染物主要来自于原料、辅助化学品及助剂。辅助化学品在纸浆中保留率较高，而助剂（如防腐剂、杀菌剂、消泡剂等）在纸浆中保留率很低，相当大的一部分随白水排出。

为减少污染，节省动力消耗，一般造纸车间都建立了白水循环系统，减少白水排放量。根据白水固形物含量不同，分别回用于系统的不同部位。例如，纸机网部浓白水循环到流浆箱，用来稀释纸浆；真空箱脱出的稀白水用作喷水管水，等等。

剩余白水经过过滤、气浮或沉淀等方法，回收纤维，出水再用于抄纸过程中。

第三节 制浆造纸工业废水中的污染物对环境的危害

一、需氧物质

在备料、蒸煮与漂白过程中，溶出的原料组分，如半纤维素、甲醇、甲酸及糖类，这些物质易被微生物降解，如果它们随废水排入水体，将消耗水中的溶解氧，在耗氧速度大于水体的复氧速度时，会造成水中缺氧。当氧浓度小于 $4mg/L$ 时，鱼类则会死亡，小于 $1\sim 2mg/L$ 时，兼性微生物与厌氧微生物则大量繁殖，进而使水体腐败

在一定条件下，消耗水中溶解氧的量，即可反映废水中可被微

生物分解的有机物的量。消耗的溶解氧量称为生化需氧量(Biochemical Oxygen Demand), 简称 BOD。一般以 20℃ 下, 5d 的生化需氧量作为水质参数, 可写成 $BOD_5(20^\circ C)$ 或简写为 BOD_5 , 其单位为 mg/L 。

应指出, 某些自养菌能够利用水中的氧, 去氧化水中的 NH_3 成为硝酸盐或亚硝酸盐。但是一般要经 6~10d 的培养, 这种菌才能达到明显的数量, 产生明显的、可以测出的耗氧量。所以 BOD_5 基本上是含碳有机物生化降解的需氧量, 也称第一阶段需氧量, 或碳化阶段需氧量; 把后一阶段的需氧量称为第二阶段需氧量, 或硝化阶段需氧量。加入抑制剂, 如甲基蓝可以消除氮化需氧量。

在制浆造纸工业废水中, 所含有的木素及大分子碳水化合物一般均难以生物降解, 所以也常采用化学需氧量(Chemical Oxygen Demand)(简称 COD)来表示废水中的有机物浓度, 即在高温与强酸性条件下, 用强氧化剂催化氧化水中有机物, 测定所消耗的氧化剂中的氧量, 以此表示废水中的有机物浓度。常用氧化剂为重铬酸钾, 催化剂为硫酸银, 浓硫酸提供酸性环境, 氧化 1L 水中的有机物所消耗的氧量表示为 COD_{Cr} , 或简写为 COD, 单位为 mg/L 。如果以高锰酸钾为氧化剂, 则耗氧量以 COD_{Mn} 表示, 其单位也为 mg/L 。COD 几乎能反映水中所有的有机物量, 但是一些难氧化的物质(如苯等)除外。水中有氧化剂或还原剂存在, 会使测定结果受到影响, 有代表性的黑液与红液的耗氧物质分析数据如表 1-5 所示。

表 1-5 制浆黑液与红液分析实例

纸浆废液	pH 值	$COD/mg \cdot L^{-1}$	$BOD_5/mg \cdot L^{-1}$
红液	1.0	100 000	36 000
黑液	12.9	160 000	50 000

造纸工业发达国家目前的典型数据表明: 生产 1t 漂白纸浆, 排出 BOD_7 (7d 生化需氧量) 约为 15kg, 溶解纸浆为 30~60kg, COD 一般为 BOD_7 的 4~5 倍。

总有机碳 (TOC) 是表示废水中所含全部有机碳的量, 它的测定方法是通过有机物质全部氧化成二氧化碳和水, 然后再测定二氧化碳的量。这种方法是测定废水中有机物质浓度的重要方法之一, 不受无机还原物质和微生物驯化程度的限制, 作为废水水质指标是较为理想的。尤其是对含有复杂有机物的石油化工废水, 更有实用价值。

常以 BOD_5 与 COD 的比值来判断废水的可生化性, 其值越大, 可生化性越好。难生物降解的有机物, 也是水中污染物, 下面的讨论将不难看出这一点。

二、合成有机物

制浆造纸工业废水中合成有机物是指清洁剂、杀虫剂、油脂及工业化学物质等, 它们的共同点是具有潜在的毒性。

清洁剂多用于洗涤纸机毛毡。表面活性物质在造纸工业中作为分散剂, 防止系统有沉积物。在造纸工业中, 杀虫剂是广义上讲的, 实际上是杀黏菌剂, 其作用是控制造纸工业水系统微生物密度, 防止黏菌增长。关于油脂, 除了潜在毒性外, 还能影响到接纳排水水体的复氧以及光向水中的透射。油脂是来自废润滑油及燃料油滴漏。工业化学物质主要是指在制浆、漂白过程中产生的化学物质。表 1-6 至表 1-10 给出来自剥皮、硫酸盐法制浆、亚硫酸盐法制浆、机械制浆以及漂白过程中的主要非挥发性毒物。

表 1-6 剥皮过程中产生的毒性化学物质

树脂酸	松香酸、脱氢松香酸、异海松酸、长叶松酸、海松酸、山达脂海松酸、新松香酸
不饱和脂肪酸	油酸、亚油酸、棕榈油酸
双萜烯醇	海松醇、异海松醇、冷杉醇、1,2-E-冷杉醇、1,3-表泪杉醇

表 1-7 硫酸盐法制浆主要毒性化学物质

树脂酸	松香酸、脱氢松香酸、异海松酸、长叶松酸、海松酸、山达脂海松酸、新海松酸
不饱和脂肪酸	油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈油酸

表 1-8 亚硫酸盐法制浆主要毒性化学物质

树脂酸	松香酸、脱氢松香酸、异海松酸、长叶松酸、海松酸、山达脂海松酸、新海松酸
不饱和脂肪酸	油酸、亚麻酸、棕榈油酸
保幼冷杉酮类	保幼冷杉酮、保幼冷杉醇等
木素降解产物	丁子香酚、异丁子香酚等

表 1-9 机械制浆过程中主要有毒化学物质

酸性树脂	松香酸、脱氢松香酸、异海松酸、长叶松酸、海松酸、山达海松酸、新海松酸
不饱和脂肪酸	油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈油酸等
双萜烯醇	海松醇、异海松醇、冷杉醇、1,2-E 冷杉醇、1,3-表桉杉醇等
保幼冷杉酮类	保幼冷杉酮、保幼冷杉醇等

表 1-10 漂白车间碱抽提排水中主要有毒化学物质

氯化树脂酸	一氯代及二氯代脱氢松香酸等
不饱和脂肪酸衍生物	环氯硬脂酸、一氯硬脂酸、3,4,5-三氯愈疮木酚、3,4,5,6-四氯愈疮木酚

造纸工业废水中主要有有机氯化物包括氯仿及二噁英。氯仿是漂白过程中产生的污染物，具有毒性与致癌作用。但氯仿在某些条件下能分解，对环境不会产生长期影响。二噁英是人们十分关注的氯化物，是氯化多核芳香化合物的总称，也是纸浆漂白过程中产生的。据认为，它们有急性毒性、致癌性、致畸性、免疫毒性及生殖毒性等，在环境中很难分解。其实，这类化合物毒性随氯原子位置及数量不同而有差异，就其中的 PCDD/Fs 的异构体而言，含有 0、1、2、3 个氯原子的化合物被认为没有明显毒性；含有 4~8 个氯原子，并且在 2、3、7、8 位置上都有氯原子的化合物具有毒性，其中 2、3、7、8-TCDD 毒性最强；当 2、3、7、8 位置上都有氯原子时，若在另外 4 个位置上增加氯原子，其毒性会减弱。

三、有机卤化物

可吸附的有机卤化物 (Absorbable Organic Halides)，简称 AOX，一般用德国标准 (DIN 39-409) 或其他类似的方法测定。氯

是制浆厂大量应用的唯一卤族物质,测定结果以卤族的质量表示,而不是整个有机物分子的质量表示。

制浆厂废水中的 AOX 对环境的影响在近十几年里是个争议很大的问题。

目前有一些国家对 AOX 排放量作了规定。例如,芬兰规定,生产 1t 纸浆 AOX 排放量不超过 1.4kg,德国规定不超过 1.0kg。

传统漂白工艺在漂白第一段使用大量氯,结果生产 1t 浆形成 6~10kg 的 AOX,用 ClO_2 代替氯使 AOX 产生量低于 2.5kg。

然而,加拿大、芬兰、瑞典的许多科学家研究证明, AOX 与漂白浆厂废液毒性无相关性。也有人证明,未漂浆厂废水与漂白浆厂废水的生化作用是相似的。

据认为,相对分子质量小于 1 000 的有机卤化物可能透过细胞膜,有生物积累可能性,而木素氯化产物的相对分子质量大多高于 1 000,这表明,并非所有的有机氯化物都是可能生物积累的;并认为浆厂废水中的 AOX 化合物主要是高度水溶性的,而不是亲脂肪性的。据测定,漂白浆厂废水 AOX 的辛醇和水的层析系数为 0.03,这表明 AOX 亲水性大于亲辛醇性。可见 AOX 的环境危害还要在深入研究基础上,才会有一致的看法。

一般通过生物测定试验来确定这些物质毒性,测定内容包括:确定在规定时间内能杀死试验机体(如鱼类)50%的污染物浓度;确定在 96h 内对试验机体基本没有明显影响的最大污染物浓度。

关于制浆造纸废水的毒性研究,北京轻工业学院曾在我国四川省某纸厂用 5~8cm 同代同龄白鲢鱼作过模拟试验。试验用水是以蔗渣和麦草为原料的制浆厂与抄纸厂混合废水。

混合废水配制方法是:从 3 个车间排放口取水,其中 1 号排放口为黑液排放口,2 号排放口为纸机白水排放口,3 号排放口为漂洗废水排放口。各排放口取样量 L_i 按下式计算:

$$L_i = A_i Q_i / Q_{\Sigma} \quad (1.3-1)$$

式中 Q_i —— i 取样口流量, m^3/h ;

Q_{Σ} ——全厂排放废水平均流量, m^3/h ;

A_t ——取样量系数，根据所需试验用水量而定。

试验所用的水是将上述混合水样稀释，稀释后水质为：COD=1267mg/L，pH 值约为 7.5，用直线内插法处理试验数据，得到了混合水样在稀释水样中浓度为 11.7% 时，白鲢鱼在稀释水样中的 96h 死亡率为 50%，安全浓度为 0.585%（质量分数）。

四、颜色

在各种不同化学制浆过程中，木素及其衍生物都会溶出，洗浆过程中，使清洗水带有很深的颜色。当然水中颜色也与悬浮物质有关。所以，在测定废水的色度时应预先去除悬浮物。一般规定测定较清洁的水的色度用铂钴比色法，即用氯铂酸钾和氯化钴配成标准色列，与被测水样的颜色进行比较，规定 1mg/L 以氯铂酸离子形式存在的铂所产生的颜色为 1 度。对工业废水颜色除了用色度表示外，还要用文字描述，如“棕色”、“黄色”等等以说明颜色种类。

颜色会造成接纳造纸厂排水的水体使用价值下降；使其下游用水点的水处理费用上升；水体透光性差，浮游生物减少；鱼类等水产品的产量受损；严重时会使生态环境受到破坏。

五、植物营养物

与植物营养有关的是废水中的氮、磷及微量金属离子。除了亚硫酸铵法制浆厂外，一般制浆造纸工业废水中氮与磷的含量很少，因此生物法处理这些废水时必须补充这些物质。

六、pH 值

制浆造纸厂废水的 pH 值主要取决于制浆与漂白的的方法以及产品的类型。亚硫酸盐法制浆排水是高酸性的，硫酸盐法制浆是高碱性的。但在生物处理或排放前都要调整到 pH=6~8。

七、悬浮物

悬浮固体 (Suspended Solids) 是水中未溶解的非胶态的固体物质，简称 SS。一般可采集一定体积的水，用过滤法截留悬浮固体，以过滤介质截留悬浮固体前后的质量差作为悬浮固体的量，折成每升水样的含悬浮固体量 $\rho(\text{SS})$ ，单位为 mg/L。

悬浮固体包括泥、砂、灰、渣，还有纤维及其他有机残渣等。悬

浮固体中颗粒较大的称为可沉悬浮固体。在容积为 1L 的倒锥形量筒内放入水样，沉淀 60min，量筒内沉下的固体称为可沉固体。

造纸废水中的 SS 是指全部的悬浮固体，即包括可沉的与不可沉的。悬浮固体主要成分是纤维与纤维细料，它们随废水排入接纳水体后，有一部分沉到水底，形成淤泥，影响水生生物的生存，还可能发生厌氧分解，使水体腐败；还有一部分漂在水面上，会影响氧气向水中的传递；此外，水中悬浮或漂浮的固体物质还会影响光向水中的透射。

SS 中也包括耗氧物质，即去除 SS 后，BOD 会明显下降。例如去除 SS 后，漂白硫酸盐浆厂废水的 BOD 去除率可达到 20%，漂白纸厂废水的 BOD 去除率可达到 65%。

第四节 主要污染参数及污染负荷分布

一、制浆造纸废水的污染参数

制浆造纸工业废水的主要污染参数包括 BOD、pH 值及 ρ (SS)。但对磨木浆、化学机械浆等制浆废水，重金属离子也是重要污染物。

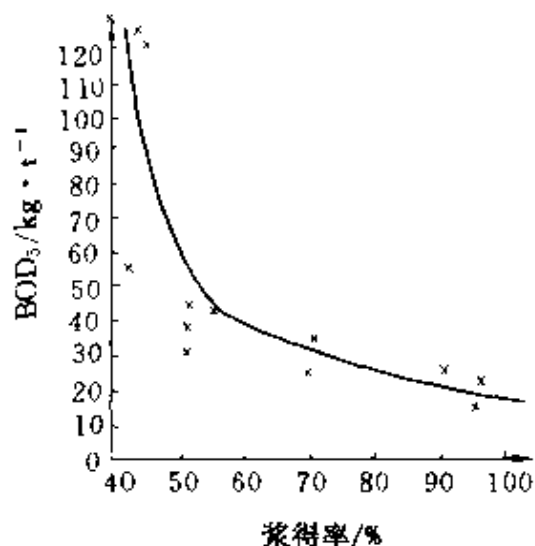


图 1-3 浆得率与 BOD₅ 负荷的关系

对于硫酸盐法、烧碱法及中性亚硫酸盐半化学法制浆废水，其颜色也是值得重视的。制浆造纸废水中污染物的毒性问题已受到人们普遍的关注，漂白硫酸盐浆厂废水中的二噁英及 AOX 的形成及其环境行为是目前造纸环保的重要研究课题，已受到了人们的普遍重视。

二、制浆造纸废水污染负荷

制浆造纸废水的污染负荷与浆得率有直接关系。图 1-3 反映了浆得率与排放废水中 BOD₅ 负荷关系的典型曲线。表 1-11 给出了以木材为原料的不同制浆方法中的浆得率。

表 1-11 木材为原料的各种制浆方法的浆得率

制浆方法	得率/%	制浆方法	得率/%
化学浆	40~60	化机浆	85~90
半化学浆	60~85	机械浆	90~98

由表 1-11 可见, 化学浆得率最低, 机械浆得率最高, 而化学浆废水的污染负荷最大, 机械浆废水的污染负荷最小。

由于加工深度、原料材种、工艺条件等因素的影响, 不同制浆方法对水体的污染物排放负荷差别很大。国外污染物的排放负荷、统计数据如表 1-12 所示。

表 1-12 国外不同浆种、纸种的废水量及污染物排放负荷

浆种、纸种	废水量	BOD ₅		SS	
	/m ³ ·t ⁻¹ ^①	/kg·t ⁻¹	/mg·L ⁻¹	w/kg·t ⁻¹	p/mg·L ⁻¹
漂白硫酸盐浆/溶解浆	241	55.0	228	113	469
漂白硫酸盐浆/商品浆	171	40.0	234	71.5	418
漂白硫酸盐浆/纸板、粗纸、薄纸	151	37.9	251	70.5	467
漂白硫酸盐浆/文化纸	133	32.4	241	82.0	618
碱法浆	144	43.3	301	142.5	991
磨木浆/化学机械浆	113	95.5	846	52.0	462
磨木浆/热磨机械浆	99	28.0	282	48.5	489
磨木浆/文化纸	91	16.9	186	52.0	572
磨木浆/粗纸、新闻纸等	99	17.4	175	70.0	705
亚硫酸盐浆/纸	220	126.5	575	89.5	406
亚硫酸盐浆/商品纸	244	123	501	32.6	134
亚硫酸盐浆/低 α 溶解浆	251	131	534	92.5	368
亚硫酸盐浆/高 α 溶解浆	247	243.5	986	92.5	375
脱墨	104	82.5	791	178.5	1712
文化纸	63	10.8	170	30.8	486
薄纸	96	11.6	121	34.1	357
薄纸(回收纸生产)	94	13.0	138	110.5	1173
木色硫酸盐浆	53	18.9	—	21.9	—
中性亚硫酸盐[(NH ₄) ₂ SO ₃]浆	35	33.5	—	17	—
中性亚硫酸盐(Na ₂ SO ₃)浆	43	25.2	—	12.3	—
硫酸盐/中性硫酸盐法浆	58	19.4	—	20.5	—

① 指每吨风干浆产生的废水量、BOD₅或 $w(SS)$ 。

国内制浆造纸废水排污负荷的典型数据如表 1-13 所示。

表 1-13 我国制浆造纸厂废水量及污染物排放负荷

品 种	规模 / t · d ⁻¹	废液提 取率 / %	排水量 m ³ · t ⁻¹	w (SS) (kg · t ⁻¹)	BOD (kg · t ⁻¹)	COD (kg · t ⁻¹)
硫酸盐本色木浆	200	97	141.8	38.0	13.3	40.9
纸袋纸	20	—	151.6	17.7	3.1	9.5
碱法漂白麦草	30	75	197.0	75.0	55.0	348.7
印刷纸	30	—	48.0	41.2	1.1	70.0
碱法漂白蔗渣浆	13	—	262.3	267.2	251.6	1849.3
纸及纸板	13	—	193.3	74.7	15.3	112.3
碱法漂白麦草浆及纸	9	>90	650	278	48.3	169
亚硫酸镁盐苇浆	200	21	—	—	201	—
石灰法稻草黄板纸浆	30	—	—	—	143~181	300~380

关于污染负荷分布,以 500~1000t/d 硫酸盐木浆厂为例,其备料、洗浆、筛洗浆、制浆、碱回收、漂白、抄造各工序的排水量、 ρ (SS) 及 BOD 排放情况统计结果表明,排水量最大的是抄造工序,漂白车间次之; BOD 排放负荷最大者是漂白工序,制浆车间次之,抄造工序为第三; 悬浮固体排放负荷,抄造工序远远高于其他任何工序,其次是碱回收工序,但后者比前者低得多。

一个有代表性的硫酸盐法制浆造纸厂的污染负荷分布情况如图 1-4 所示,其中负荷,均指每吨风干浆所产生。

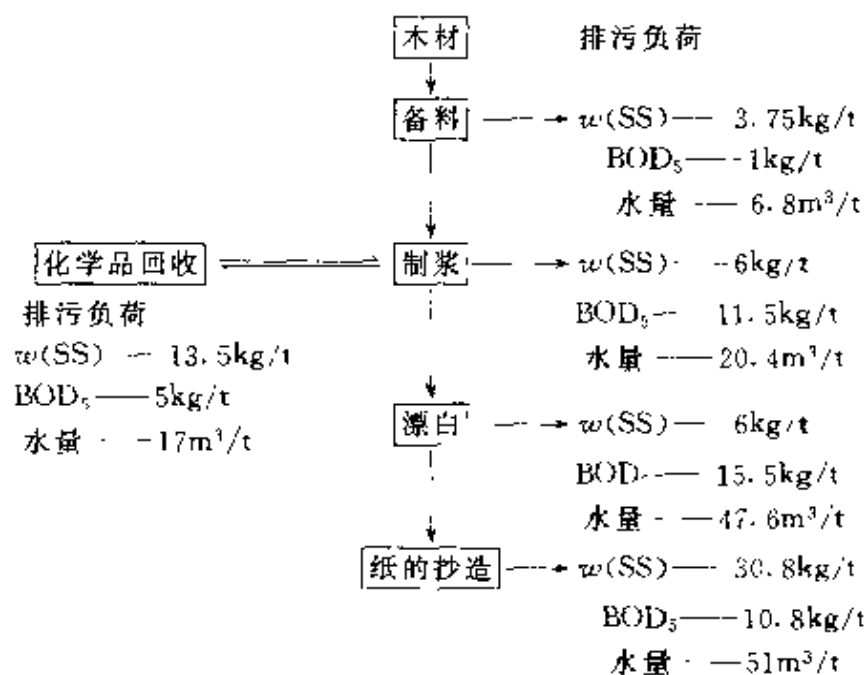


图 1-4 污染负荷分布

可见，图 1-4 中污染负荷的分布符合前述的污染负荷分布一般特点。

第五节 厂内治理与厂外治理

制浆造纸废水的厂内治理，通常包括提高纤维原料利用率和化工原料回收率、压缩用水、提高水循环利用率、对工艺过程中产生的有毒物严格处理、降低排水的悬浮物及其他污染负荷等工艺措施。厂内治理可以回收能源、原料，节约用水，是造纸污染防治的重要途径。

废水厂外治理是相对厂内治理而言的。把各工序排放出来的各种性质不同的废水汇集起来，经过物理、化学、物理化学、生物化学等方法去除其中悬浮物、BOD、COD、色度及有毒物质等，达到国家或地方规定的废水排放标准，而后排入接纳水体或供某些部门再用。这是厂外治理的含义。

本书是从各种单元操作出发，结合造纸废水污染源及污染物性质，介绍操作的物理、化学、物理化学及生物化学基础，工艺过程及设备特点，以及运行中的关键问题，而不刻意区分哪些过程是属厂内处理，哪些过程是属厂外处理。其实，从地域上看，大多数的制浆造纸厂的废水处理装置都在厂区内。传统的分法在制浆造纸厂生产管理上也许有某些意义。从技术特点上看，譬如沉淀处理、气浮处理和筛滤，传统的厂内与厂外处理中都有应用，所以，从单元操作上编排本书内容似较为简明。又如碱回收，实际上就是高浓度有机废水的氧化处理法，本书也将其作为一种水处理方法来介绍。

第六节 制浆造纸废水污染的河水自净模式

一、污染物在河水中的行为

如前所述，制浆造纸废水的主要污染物为悬浮物、易降解的有机化合物和难降解的有机化合物。了解这些污染物排入水体后的行为，尤其是在接纳水体中的环境容量，以便利用天然的自净能力，确定适宜的废水处理程度，这对于经济有效地解决造纸废水污染问题

是非常重要的。

污染物在水环境中的迁移转化过程包括如下过程。

1. 输入过程 (Loading processes)

污染物引入天然河水，导致河水污染。

2. 形态过程 (Speciation processes)

酸碱平衡 (Acid-Base equilibria) 河水的 pH 值决定着排入其中的有机酸或碱的解离平衡，即决定了它们的分子与离子存在的形态比例，因而会影响它们的挥发及其他作用。

吸着作用 (Sorption) 疏水性有机化合物吸着在悬浮物上，由于悬浮物质的迁移而影响它们以后的归趋。

3. 迁移过程 (Transport processes)

沉淀-溶解作用 (Precipitation Dissolution) 有机污染物和无机污染物的溶解度范围可能影响污染物在迁移、转化过程中的行为。

推流平移 (Advection) 水力推流平移使溶解的或被悬浮物吸附的污染物进入或排出特定的水生系统。

挥发作用 (Volatilization) 造纸废水中小分子的有机污染物，如甲醇、乙醇、挥发性酸等能从水体进入大气，因而减少在水中的浓度。

沉积作用 (Sedimentation) 吸附了污染物的悬浮固体的沉积作用及从底部沉积物解吸作用可以改变水中污染物的浓度。

4. 转化过程 (Transformation processes)

生物降解作用 (Biodegradation) 河水中微生物代谢污染物并改变它们的毒性。

光解作用 (Photolysis) 污染物光化学反应而影响它们的毒性。

水解作用 (Hydrolysis) 化合物与水作用，通常产生较小的简单的有机产物。

氧化还原作用 (Reduction-Oxidation) 涉及电子转移的有机污染物以及金属的反应都会强烈地影响它们的环境行为。对于有机污染物的氧化还原反应几乎都是微生物催化的。

5. 生物累积过程 (Bioaccumulation)

生物浓缩作用 (Bioconcentration) 通过可能的途径, 如通过鱼鳃的吸附作用, 摄取有机污染物至生物体。

生物放大作用 (Biomagnification) 通过消耗污染物, 以食物链的途径, 有毒物进入生物体。

河水对其接纳的造纸废水中污染物的净化作用是上述各过程的综合效果。

二、水质预测模式

对上述迁移转化过程, 人们还不能完全用数学式来表达, 但对讨论污染物的归趋模式已有了基本思路。

水质预测模式中, 往往是从研究单一的主要迁移转化过程着手, 单一过程的模式化是整个模式化的基础。并认为各单一过程使某种化合物从水环境中消失速率之和, 即是该化合物在水体中消失的总速率, 又假定每一过程都是表观一级反应过程, 因而总速率方程式应是一级反应速率方程式。

水质预测模式中一般既包含污染物固有性质参数, 又包含表征环境特征参数, 但往往假定有机物的存在并未改变环境参数。由于化合物在水环境中的浓度很低, 这个假定是合乎实际情况的。

污染物在河流中的迁移过程, 主要包括沉降-溶解作用、混合作用、挥发作用、沉积作用。污染物随河水推移, 与河水混合。同时, 污染物本身得到了分散稀释, 实际上, 这种过程是河水“自净作用”的一个方面。混合作用主要由河水的推流平移 (Advection)、湍流扩散或紊流扩散 (Turbulence diffusion) 和弥散或离散 (Dispersion) 所决定的。湍流扩散是指湍流流场中由污染物浓度梯度所引起的污染物在水体中的分散现象。它是任意点污染物在湍流流场中随机脉动的结果。湍流扩散的通量可采用类似表达分子扩散通量的费克扩散公式表达:

$$I_x = -D_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \quad (1-6-1)$$

式中 I_x —— x 坐标方向上湍流扩散通量, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

D_x —— x 坐标方向上湍流扩散系数, m^2/s ;

\bar{C} 河流在某点污染物的平均浓度, mg/L。

弥散或离散现象是由于横断面上各点的实际流速不相等而引起的污染物分散现象。流速分布的不均匀是由于河底和河岸对水流的阻力引起的。由于河流横断面上的竖向和横向的流速分布不均匀, 引起了污染物的分散输送, 加速了污染物的纵向混合。而垂直于纵向流动方向 (y 和 z 方向) 的扩散作用又使横断面上的浓度分布趋向均匀, 这又减弱了纵向的混合作用, 这一对作用的结合可称为纵向弥散, 它控制了纵向混合过程。当两者处于平衡时, 纵向弥散通量为:

$$J_L = -E_L \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \quad (1.6-2)$$

式中 J_L ——纵向弥散通量, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

E_L ——纵向弥散系数, m^2/s 。其他同前。

建立微分河段系统内污染物的质量平衡关系式。同时考虑推流、湍流扩散作用、弥散作用以及河水中污染物的降解反应。当均匀河段处于定常排污条件下, 河流流速和河水中污染物浓度处于稳定时, 即可得到考虑了混合过程和生物降解作用的一维稳态水质基本模式, 用于相关条件下的水质预测。

在河流水质预测中, 常给定各种初始条件和边界条件, 使预测工作简化。目前, 往往采用确定性模式进行水污染控制的模拟和规划。对于易降解的有机污染物, 比较常用的是斯特里特-费尔普斯 (Streeter-phelps) 模型。斯特里特-费尔普斯从以下三方面假设出发, 推导了河流 BOD₅ DO (溶解氧) 水质模型: ①只考虑好氧微生物作用下的 BOD 衰减反应, 并且认为这种反应符合一级反应动力学; ②对河水中溶解氧而言, 认为耗氧只是由 BOD 降解引起的, 其降解速率与水中溶解氧消耗速率相同; ③忽略河流中弥散作用。基于以上假设, 可以得到一维稳态河流水质的 Steeter-Phelps 模型。应用这一模型, 在排污点的河水中污染物浓度和溶氧浓度为已知时, 可以预测沿水流方向上各点的溶解氧浓度值和最低溶解氧浓度值及其出现的位置, 从而得到临界氧亏 D_c 值和临界距离 X_c 。反之, 也可估算水源保护区上游的允许排污负荷量。

对一维稳态河流，在 Streeter-phelps 模型基础上增加一项因悬浮物的沉降与上浮所引起的 BOD 变化速率，可得到托马斯 (Thomas) BOD-COD 模型：

对一维稳态河流，在 Thomas 模型的基础上，既考虑因底泥释放 BOD 和地表径流所引起的 BOD 变化速率，又考虑藻类光合作用和呼吸作用以及地表径流引起的溶解氧变化率，即可得到多宾斯-坎普 (Dobbins-camp) BOD-COD 模型：

对一维稳态河流，在托马斯模型的基础上，除考虑碳化需氧量外，还考虑硝化需氧量的衰减与耗氧作用，即可得到奥康纳 (o'Connon) BOD-COD 模型：

上述各种水质模式，可根据河流特点、排污情况及预测要求，作出适当选择。

三、某制浆造纸废水污染的河流自净过程

(一) 废水的基本情况

某小型造纸厂位于沱江支流上，河道弯弯曲曲，在 142km 流程内，河床落差为 344m，河道宽窄不等，一般为 20~80m，年平均流量为 $266.8\text{m}^3/\text{s}$ ，历史上最大流量为 $2290.2\text{m}^3/\text{s}$ ，最小流量为 $0.41\text{m}^3/\text{s}$ 。最大流量发生在 6~9 月的雨季。造纸厂上游无严重污染源，纸厂排放的污染物基本可以反映出对河流的污染情况。

造纸厂年产印刷纸 5700t，以蔗渣、麦草为纤维原料，采用亚硫酸铵法制浆。蒸煮废液直接排入河流，纸浆漂洗车间的污水和纸机白水也直接排入同一河流。厂内有 2 个车间，第一车间包括蒸煮、洗浆和漂白，并利用 3 台小型纸机生产纸张；第二车间则由第一车间提供本色浆料，进行漂白，并在长网纸机上抄制纸张。该厂排放的污染物 BOD₅ 为 2708.8t/a，COD_{Mn} 为 6725.6t/a，NH₃-N 为 20584.0t/a，SS 2090t/a。当地环境监测站的资料表明，SS、BOD、COD、NH₃-N 是河水的主要污染物。

为全面了解造纸厂废水对河流的污染情况，选择了 3 个取样点，河流的上、下游断面（相对工厂而言）各一个，另一个在工厂主要工艺废水排放口下游 500m 处，水样取自各点河宽的中点部位。废水

排放量每天约 3 万 m^3 ，其中包括生活污水排放量每天约 270 m^3 。分析项目有溶解氧、SS、BOD、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、硫化物、氯化物、总磷等的含量。河水样分析结果示于表 1-14 和表 1-15。

表 1-14 某河水水质分析

项 目	上游			中游			下游		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
气温 (°C)	28.5	8.0	18.1	24.5	11.0	17.2	26.5	11.5	18.0
水温 (°C)	27.5	11.0	19.6	27.5	11.5	20.3	27.5	13.0	20.6
色度 (度)	40.0	15.0	26.3	70.0	20.0	36.3	70.0	20.0	34.4
pH 值	8.03	7.53	7.72	8.14	7.72	7.80	8.50	7.57	7.58
$\rho(\text{SS}), \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	89.0	16.0	30.8	71.0	24.0	43.6	83.0	18.0	81.3
$\rho(\text{溶解氧}), \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	7.40	5.08	6.29	7.40	5.10	6.59	7.40	3.40	5.16
$\text{COD}_\text{Cr}, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	38.0	16.0	32.6	144.0	16.0	52.6	120.0	20.0	74.3
$\text{BOD}_5, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.1	1.6	3.37	44.3	9.5	22.6	33.6	8.0	21.5
大肠杆菌 (个 $\cdot \text{L}^{-1}$)	> 28000	> 28000	> 28000	> 28000	> 28000	> 28000	> 28000	> 28000	> 28000
$\rho(\text{溶解固体}), \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	361	228	292	378	223	285	361	218	299

注：上游指排放口上游水系，下游指河流入沱江处，中游指工厂主要工艺废水排放口下游 500m 处。

表 1-15 河水中的化学污染物

化学组分	上游			中游			下游		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
$\text{NH}_3\text{-N}$	2.50	0	0.72	6.31	0.11	2.24	6.63	0.13	2.26
氟	0.004	0	0.0005	0.004	0	0.0005	0.0005	0	0.001
氯化物	20.0	8.0	11.0	23.0	9.0	12.8	21.0	10.0	12.4
硫化物	0.04	0	0.01	0.07	0	0.009	0.05	0	0.02
总磷	0.10	0.01	0.07	0.76	0.05	0.08	0.11	0.01	0.08
汞	0	0	0	0	0	0	0	0	0
锌	0.095	0.009	0.029	0.048	0.015	0.02	0.335	0.004	0.06
铅	0.002	0	0	0.020	0	0.009	0.02	0	0.010

注：取样点同表 1-14。

从水样分析及等标污染负荷数据可以看出，亚硫酸铵法造纸排出的蒸煮废液主要污染物为 SS、BOD、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。水样中的

金属离子远低于国家标准值,该造纸厂废水中没有重金属毒性物质。

为了反映造纸废水对河流的污染情况及污染物降解规律,通过实地监测绘制了从造纸厂总排放口到入沱江河段的氧亏曲线如图 1-5 所示。

由图 1-5 可以看出,该厂对河流的污染很严重。在正常生产的枯水季节,水中的溶解氧数值经过临界值虽然有所恢复,但是整个干流 $\rho(\text{DO}) < 5\text{mg/L}$,未达到渔业用水的要求。在进入平水期,水质有所改善,但距饱和溶解氧值 9.2mg/L (20°C) 仍差甚远。

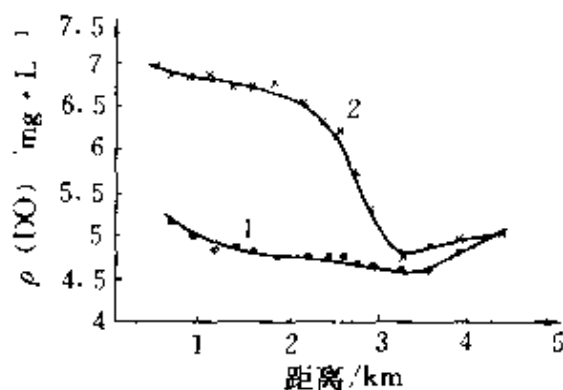


图 1-5 氧亏曲线

1—正常生产; 2—进入平水期

(二) 亚硫酸铵法纸浆废水排入水体后降解规律

对水体进行数学模拟处理,以便预测水质情况及进行水污染控制的规划和管理。根据监测数据,在计算机中采用“梯度搜索法”求解河流水质模型的最优参数值,然后进行模拟计算。选用 Thoms 模型,因为从河流监测数据看,河流中的悬浮物含量高,在监测过程中也时常发现河床底泥上浮现象,用 Thoms 模型较合理。

鉴于实际情况,对河流水体的耗氧系数 K_1 和大气复氧系数 K_2 用单一参数的估值方法。在此基础上,采用计算机最优计算技术,求得水质模型参数估值。

1. 耗氧系数 K_1 的估值

在造纸厂排放口上游到沱江入口段,选定 4 个断面,各断面大致为等距离。对取得的水样进行 DO 浓度和 BOD 的测定,作为 KOI 法计算 K_1 的依据。

此法根据 Thomas BOD-DO 模型

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{K_1}{u} + \frac{K_2}{u} C \quad (1-6-3)$$

$$\frac{dO}{dx} = -\frac{K_1}{u}C + \frac{K_2}{u}(O_s - O) + \frac{(P-R)}{u} \quad (1-6-4)$$

式中 x ——离排污口的河水流动距离, km;

u ——河水流速, km/d;

C ——在 $x=x$ 处河水 BOD 浓度, mg/L;

O ——在 $x=x$ 处河水 DO 浓度, mg/L;

O_s ——饱和溶解氧浓度, mg/L;

$P-R$ ——水生植物产氧速率与底泥增加的耗氧速率之差, mg/L⁻¹·km⁻¹;

K_1 ——河水 BOD 衰减系数, d⁻¹;

K_2 ——大气复氧系数, d⁻¹;

K_3 ——BOD 沉浮系数, d⁻¹。

在初值为 C_0 和 O_0 时, 经过一系列的假定及数学推导, 得:

$$K_1 = -(u/x) \ln \phi_{11} \quad (1-6-5)$$

$$P-R = \{S_0 / [b_2(\phi_{11}-1)]\} - K_2 O_s \quad (1-6-6)$$

式中 $\phi_{11} = \{\phi_{22}[Y_2 - Y_1] - Y_3 + Y_2\} / \{\phi_{22}[Y_1 - Y_0] - Y_2 + Y_1\}$

$$\phi_{22} = \exp[-K_3(x/u)]$$

$$b_2 = (1 - \phi_{22}) / K_2$$

$$S_0 = \phi_{11}Y_1 - Y_0 - \phi_{11}[\phi_{22}Y_0 - Y_1]$$

Y_0 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 分别为 $x_1=0$ 、 $x_2=1$ 、 $x_3=2$ 、 $x_4=3$ 各断面处测得的溶解氧值。实验结果见表 1-16。计算结果表明, 非生产时所测河段 K_1 较正常生产时低, 这与实际情况相符。二次测定结果耗氧系数均较高, 说明水体污染严重, 主要是以易降解的有机物污染为主。

表 1-16 Thomas 法预测结果

项 目	非生产 时期	正常 生产	项 目	非生产 时期	正常 生产
水温, (°C)	16.9	13.0	Y_2 , mg·L ⁻¹	5.75	4.60
K_2 , d ⁻¹	0.0316	0.0316	Y_3 , mg·L ⁻¹	5.87	4.94
平均流速, km·d ⁻¹	5.27	2.94	ϕ_{22}	0.993	0.987
断面间距, km	1.30	1.20	ϕ_{11}	0.911	0.782
Y_0 , mg·L ⁻¹	6.10	5.10	K_1 , d ⁻¹	0.41	0.60
Y_1 , mg·L ⁻¹	5.82	4.78			

2. 复氧系数 K_2 的估值

根据水体的实际情况, 采用测定夜间河流断面的 DO 变化来估算 K_2 :

$$dO/dt = K_2(O_s - O) - R_0 \quad (1-6-7)$$

式中 R_0 ——藻类呼吸耗氧系数, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。

在 $t_i - t_{i+1}$ 的边界条件下 ($t_i - t_{i+1} = \delta$) 积分得:

$$O_{i+1} - O_i = [(O_{s_i} - O_i) - R_0/K_2][1 - \exp(-K_2\delta)] \quad (1-6-8)$$

式中 O_{s_i} ——在 δ 时间内, 河水中饱和溶解氧的平均值, mg/L 。

令 $d_i = O_{s_i} - O_i$; $a_i = O_{s_i} - O_i$; $\xi_1 = 1 - \exp(-K_2\delta)$; $\xi_2 = R_0/K_2$, 则上式表达为:

$$d_i = a_i\xi_1 - \xi_2\xi_1$$

由最小二乘法原理可求得 ξ_2/ξ_1 , 因此得到:

$$K_2 = -1/\delta \ln(1 - \xi_1) \quad (1-6-9)$$

$$R_0 = K_2\xi_2 \quad (1-6-10)$$

根据上述推导, 在造纸厂污水总排放口以下 400m 处取样测 $\rho(\text{DO})$, 其结果见表 1-17。

表 1-17 实测法估算 K_2 数据

	时间	$\rho(\text{DO})$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	T, °C	O_{s_i} $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	a_i $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	d_i $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$a_i d_i$	$K_2 / \text{L} \cdot \text{d}^{-1}$
枯水期	18:00	4.9	20.0	9.07	4.17	-0.18	-0.7566	0.0316
	22:00	4.72	18.2	9.40	4.68	-0.26	-1.2168	
	2:00	4.46	17.7	9.49	5.03	-0.06	-0.3018	
	6:00	4.10	17.2					
非生产时期	21:00	7.46	26.0	8.12	0.66	-0.33	-0.2178	0.225
	24:00	7.143	25.2	8.24	1.11	-0.66	-0.6660	
	3:00	6.73	25.0	8.27	1.54	0.11	0.1694	
	6:00	6.84	25.0					

1 指三次测定平均值。

由表 1-17 看出, 两次测定结果 K_2 值相差较大, 主要原因是河流的 $\rho(\text{DO})$ 值有较大差别。枯水期进行实测时, 工厂处于正常生产状态, 废液的排放是连续稳定的。据 4 次采样时观察, 因废水排放而形成的漂浮物在河面上形成白色泡沫带, 一直在靠近河岸一侧向前流动, 宽度基本维持不变, 这说明河水流动的湍动性不大。在距排放口

下游 200m 的河拐弯处,开始形成大块的白沫而离散。

由以上的观察及分析认为,实验得到的 K_2 较客观地反映了在枯水期间正常生产排污情况下,河水复氧能力的大小。在没有污水排放时 K_2 达到 0.225L/d,比正常生产排污时的 K_2 提高了近一个数量级,说明河体自身具有一定的自净能力,而且排放的废水是易降解的。只要切实加强治理,水质可以得到很大的改善。

3. 水质预测

根据 Thomas BOD-DO 模型,预测河水水质入沱江达标,计算应该消减的污染负荷。由实验测定的 K_1 和 K_2 作为数学模型参数的起始估值,采用非线性目标函数最优值的梯度搜索法进行参数估值,求出 K_1 、 K_2 、 K_3 。最优梯度搜索计算程序框图见图 1-6,模拟计算结果见表 1-18,氧亏曲线如图 1-7。

表 1-18 Thomas BOD-DO 模型搜索计算 K_1 、 K_2 、 K_3

数据与结果		试验组数						
		0	1	2	3	4	5	6
输入数据	x/km	0.00	1.10	1.84	2.55	3.25	3.57	3.89
	$\rho(\text{DO})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.30	5.88	5.82	5.79	5.75	5.78	5.87
	$\text{BOD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	34.2	—	—	—	—	—	—
	$O_s/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	9.14						
	$U/\text{km} \cdot \text{d}^{-1}$	5.27						
输出数据	x/km	—	1.10	1.84	2.55	3.25	3.57	3.89
	$\rho(\text{DO})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	—	5.96	5.83	5.78	5.77	5.79	5.81
	$\text{BOD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	—	28.3	24.9	22.1	19.6	18.6	17.6
	K_1/d^{-1}	0.13						
	K_2/d^{-1}	0.88						
	K_3/d^{-1}	0.77						

由 BOD-DO 模型:

$$C_u = \frac{C}{\exp[-x(K_1 + K_2)/u]} \quad (1.6-11)$$

又 $u = 5.27\text{km/d}$, $K_1 + K_2 = 0.9/\text{d}$, $x = 4.5\text{km}$, 则 $C_u = C/\exp(-0.796)$ 。

由物料衡算可得:

$$C_w = \frac{(Q_w + Q_1)C_0 - Q_w C_s}{Q_1} \quad (1-6-12)$$

式中 C_w ——排放废水的 BOD 浓度, mg/L;

Q_w ——上游河水的流量, m^3/s ;

Q_1 ——厂内排放废水的流量, m^3/s ;

C_0 ——排放废水与河水完全混合后的 BOD 浓度, mg/L;

C_s ——上游河水 BOD 浓度, mg/L。

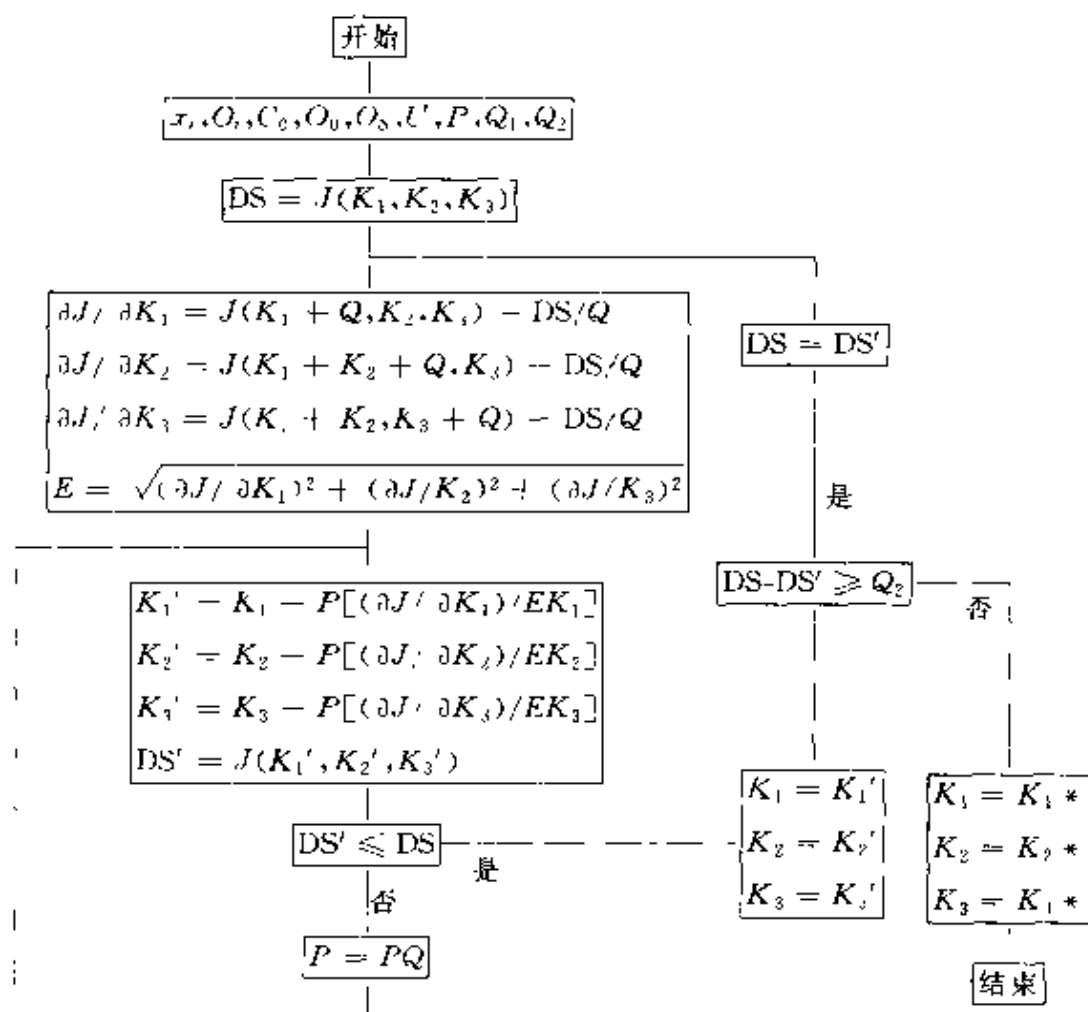


图 1-6 Thomas 模型参数 (K_1 、 K_2 、 K_3) 的最优搜索计算框图

DS—目标函数; x —河水流动距离;
 Q —第 1 断面实测溶解氧; Q_s —河水饱和溶解氧;
 O_0 —始端河水溶解氧; C_0 —始端河水 BOD 浓度;
 P —搜索步长; Q —参数增量;
 Q_1 —步长修正系数; Q_2 —目标收敛误差要求

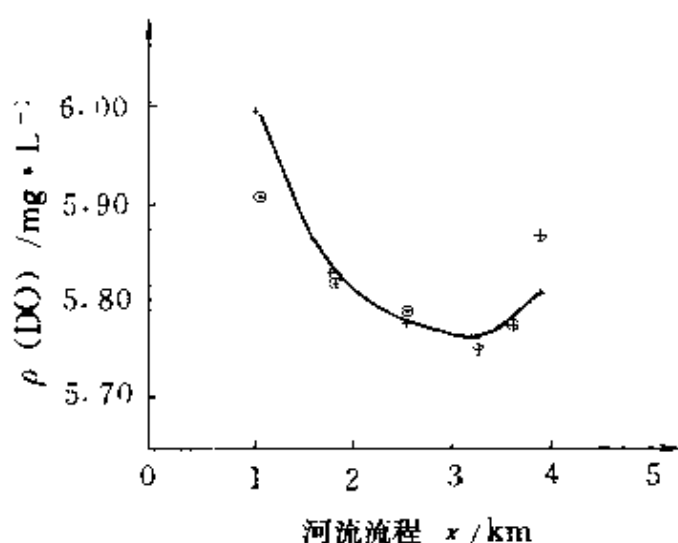


图 1-7 模拟氧亏曲线

⊙为测量值；+为预测值

该厂废水排放量 $0.57 \text{ m}^3/\text{s}$ ，河水在枯水期的流量为 $7 \text{ m}^3/\text{s}$ ，按 GB 3838—88 三类标准， $\text{BOD}=4 \text{ mg/L}$ ，经计算 $C_0=8.64 \text{ mg/L}$ ， $C_w=65.6 \text{ mg/L}$ 。

按 GB 3838—88 五类标准， $\text{BOD}=10 \text{ mg/L}$ ，经计算 $C_0=21.6 \text{ mg/L}$ ， $C_w=164 \text{ mg/L}$ 。

该厂年废水排放量 911.6 万 m^3 ，BOD 排放量 1987.5 t ，所排 BOD 浓度 218 mg/L 。

根据以上讨论，为使沱江水质达到五类地区标准，该制浆厂的 BOD 污染负荷消减量应大于 30%。进一步考虑使沱江水质达到三类地区标准，BOD 污染负荷消减量应大于 70%。

参 考 文 献

- 1 隋吉泉主编，制浆造纸工艺学，北京：轻工业出版社，1980
- 2 日本制浆造纸技术协会编，制浆造纸工业的污染与防治，蒋立人等译，北京：轻工业出版社，1985
- 3 张列等，造纸工业污染防治技术与环境管理，北京：轻工业出版社，1988
- 4 北京市环境科学研究所主编，水污染防治手册，上海：上海科学出版社，1989
- 5 贺延龄，废水的厌氧生物处理，北京：轻工业出版社，1999
- 6 轻工业部环境保护研究所编，轻工环境质量概况，北京：环境科学出版社，1992
- 7 张自杰主编，环境工程手册（水污染防治卷），北京：高等教育出版社，1990

- 8 施家佩. 我国几种工业废水治理技术研究·第一分册·造纸工业废水. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 9 林开荣等. 造纸工业环境保护概论. 北京: 轻工业出版社, 1992
- 10 徐斌, 周集体, 黄丽萍. 环境科学进展. 1999, 增刊: 25
- 11 李政一. 中国造纸, 1995, 14 (1): 44~48
- 12 Springer A M. Industrial Environmental Control-pulp and paper industrial. Second ed. Atlanta: Tappi press, 1993
- 13 Walden C C, Howard F E. Tappi Journal. 1977, 60 (1): 122
- 14 Ames B N, Manaw R, Gold L. Science, 1987, 236: 271~279
- 15 Ames B N. Science. 1984, 224: 668, 757
- 16 Dugal H S, Swanson J S, Diekey. E E Buchamam M A. Tappi Journal, 1975, 58 (7): 132
- 17 张永良等主编. 水环境容量综合手册. 北京: 清华大学出版社, 1991

第二章 制浆造纸工业废水物理化学处理法

第一节 重力沉降法

制浆造纸废水中悬浮物质主要有树皮、纤维、纤维碎屑、填料和涂料（如白土、碳酸钙及二氧化钛等）。

去除这些物质的3种方法是重力沉降、气浮和筛滤。适用的筛滤系统所需投资大，还有许多设施的内在问题，所以应用较少。在某些情况下，为了回收长纤维部分，也可以采用静态斜筛或微滤筛作为预处理设施。重力沉降和气浮在制浆造纸工业废水处理中是去除悬浮物的主要方法。

一、沉降理论

密度比废水大的悬浮物质，借助重力作用，从废水中沉降下来，使其与水分离，这一过程称为重力沉降法。所用设备一般称为沉淀池。

在沉淀池中的沉降有4种可能的类型，即离散粒子沉降、絮凝粒子沉降、区域沉降和压缩沉降。在离散粒子沉降中，沉降粒子之间没有相互作用。在絮凝粒子沉降中，絮凝物之间存在有限的相互作用，因为较高密度和较大直径的絮凝物沉降较快，在其沉降过程中，可能与较缓慢沉降的絮凝物作用，使颗粒形状、粒径及密度都发生变化。在区域沉降（Zone Settling）中，絮凝物形成连续网络结构（Continuous lattice），其沉降速度受网络结构瓦解的影响。在常规的沉淀池中，一般来说，在上部发生离散粒子沉降和絮凝粒子沉降，在下部发生区域沉降。因为沉降的所有物质必须通过每一区域，所以两区域中任何一个区域的沉降速度都能反映悬浮物在沉淀池的沉降速度。离散粒子的沉降理论已经在固液分离工程中等到了广泛应用，而絮凝沉降和区域沉降中的许多问题仍需要用经验方法去解

决。离散粒子沉降理论将用于定性了解影响沉降的主要因素。关于絮凝沉降和区域沉降的实验方法及数据分析,可参阅有关文献。絮凝沉降和区域沉降两者都是非稳定态过程,因此,难以发展成定量的理论模型。

在压缩沉降过程中,悬浮物浓度极高,颗粒之间距离很小,相互接触与支撑,在污泥上层颗粒的重力作用下,迫使下层颗粒的间隙水被挤压出来,从而使下层颗粒层被浓缩压密。一般沉淀池内的贮泥斗及污泥浓缩池内都出现这种沉降形式。

(一) 离散粒子沉降

离散颗粒沉降也称自由沉降。假定:颗粒为一个密度为 ρ_p 、直径为 d 的球形;在沉降过程中,其形状、粒径及密度均不变;水是静止的,不可压缩的;一个颗粒的下沉运动过程中不受器壁及其他颗粒的影响;颗粒在运动开始后,瞬间就达到等速运动的状态。则颗粒沉降速度 v_s 可用下式表示:

$$v_s = \sqrt{(4/3)(g/C_d)[(\rho_p - \rho)/\rho]d} \quad (2-1-1)$$

式中 g ——重力加速度;

ρ ——水的密度;

C_d ——颗粒在水中下沉时的阻力系数。

由上式可见,如能得到阻力系数,即可确定沉降速度。阻力系数是雷诺数 N_{Re} 的函数,雷诺数 N_{Re} 可由下式表示:

$$N_{Re} = dv_s\rho/\mu$$

式中 μ 代表水的黏度,其他各量仍如上所述。

球状颗粒在水中沉降,围绕颗粒的水流呈层流状态,即 $N_{Re} < 2$, 则阻力系数 C_d 为 $24/N_{Re}$; 当 $2 < N_{Re} < 500$ 时, $C_d = 18.5/(N_{Re})^{0.6}$; 当 $N_{Re} > 500$ 时, $C_d = 0.4$ 。在沉淀池内,微粒沉降过程中,其周围水流的 N_{Re} 大多处于层流区或过渡区内。

对任一区域,应用式 (2-1-1) 取得相应的沉降速度表达式都是可能的。然而,为了说明问题和数学处理方便,下面仅给出层流区域的 v_s 表达式。将 $24/(dv_s\rho/\mu)$ 代入方程 (2-1-1) 中,则得:

$$v_s = gd(\rho_p - \rho)/18\mu \quad (2-1-2)$$

上式就是著名的斯托克斯 (Stokes) 公式。该式表明, 对沉降过程有决定性影响的参数是微粒直径, 因为它在式 (2-1-2) 中以平方出现。絮凝正是增大微粒直径的方法, 并对微粒密度也有一定的影响。水的密度和黏度是由沉降的废水温度所决定。值得注意的是提高温度, 将降低水的密度和黏度, 从而会提高沉降速度。

应用斯托克斯公式要求围绕颗粒的水流呈层流状态, 颗粒呈球形等, 因此有很大局限性, 通常并不以它来计算颗粒的沉速, 可是它有助于理解影响沉速的诸因素。

(二) 理想沉淀池

把矩形沉淀池与圆形沉淀池理想化, 是为沉淀池的设计奠定基础。图 2-1 是矩形理想沉淀池的示意图。矩形理想沉淀池包括进口区、出口区、沉降区和污泥区。

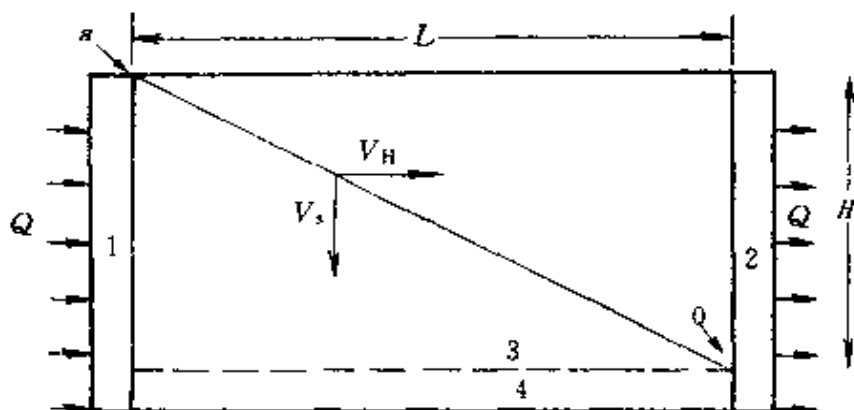


图 2-1 矩形理想沉淀池

1 - 进口区; 2 - 出口区; 3 - 沉降区; 4 - 污泥区

理想沉淀池是 Hazen 和 Camp 提出的概念, 理想沉淀池的基本假设是:

- ① 在池内沉降区, 沉降状态与静置沉降情况相同;
- ② 水流是稳定的, 水流进入沉降区时, 各种悬浮物颗粒的浓度在垂直水流方向的断面上是均匀分布的;
- ③ 颗粒进入污泥区即认为已被去除。

污泥区长为 L (m), 深为 H (m), 宽为 B (m)。现考虑将要进

入沉淀池的一个离散颗粒，处于图中 a 点的位置上，对于其去除而言，这是最不利的位置，因为在这一点上，颗粒要被去除需要历时最长。如果这个颗粒能够被去除，那么，与这一颗粒同处于进口断面上且与其粒径相同、沉速相等的其他颗粒也都能被去除；按理想沉淀池的假定，该颗粒应沿对角线方向下沉，如图 2-1 所示。而上述的其他颗粒则应沿着与对角线平行且位于对角线下方的直线方向下沉，显然，它们是先于该颗粒达到池底而被去除的。

沿着对角线或与对角线平行直线运动的粒子具有的沉降速度称为截留速度 (Terminal velocity)，以 u_0 表示。位于 a 点上的具有沉降速度为 u_0 (m/h) 的颗粒沉到池底，即达到 O 点所需要的时间为 t (h)，则：

$$t = H/u_0 \quad (2-1-3)$$

或者

$$t = L/v \quad (2-1-4)$$

式中， v (m/h) 是水在池内水平方向流动的速度，也视为颗粒水平移动速度。显然， v 可表示为：

$$v = Q/HB \quad (2-1-5)$$

式中， Q (m³/h) 是池内水流量。由式 (2-1-4)、式 (2-1-5) 可得：

$$t = LHB/Q \quad (2-1-6)$$

由式 (2-1-3) 及式 (2-1-6) 可得：

$$LHB/Q = H/u_0$$

或

$$u_0 = Q/LB = Q/A [m^3/(m^2 \cdot h)] \quad (2-1-7)$$

式中， A (m²) 为沉淀池面积。 $Q/A [m^3/(m^2 \cdot h)]$ 也称为表面负荷或过流率。

式 (2-1-7) 表明截留速度与表面负荷的关系。由下面的分析也可以看到，上述截留速度与表面负荷的关系，对于圆形沉淀池也是正确的。

图 2-2 是圆形理想沉淀池的结构示意图。池中为离散型颗粒沉降，其路径是曲线。从物料平衡可以得到颗粒在半径 r (m) 处水平运动速度 v (m/h)：

$$v = Q/2\pi rH \quad (2-1-8)$$

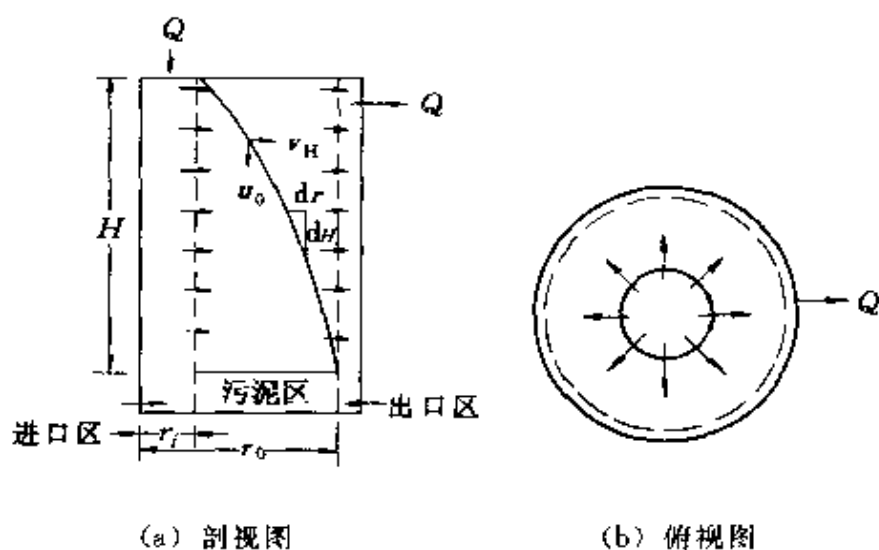


图 2-2 圆形理想沉淀池

对于具有截留速度的颗粒,即沿图 2-2 中所示曲线运动的颗粒,其沉降的路径曲线在 r 处的斜率 dH/dr 可表示为:

$$dH/dr = u_0/v \quad (2-1-9)$$

式中, u_0 (m/h) 为截留速度。结合式 (2-1-8)、式 (2-1-9), 则有:

$$dH/dr = 2\pi r H u_0 / Q \quad (2-1-10)$$

式 (2-1-10) 改写后积分得到:

$$\int_0^H dH = \frac{2\pi H u_0}{Q} \int_{r_i}^{r_o} r dr$$

$$H = \pi H u_0 (r_o^2 - r_i^2) / Q \quad (2-1-11)$$

式中, $\pi (r_o^2 - r_i^2)$ 是沉淀池的沉降区表面积 A , 所以有:

$$H = H u_0 A / Q$$

或者

$$u_0 = Q/A \quad (2-1-7)$$

可见, 不管是矩形理想沉淀池还是圆形理想沉淀池, 表面负荷与截留速度的关系是一样的。

任何一个进入理想沉淀池顶部的离散型颗粒, 只要其沉降速度 u 小于截留速度 u_0 , 就不可能被去除; 然而如果这个颗粒不是进入这个最大沉降高度处, 而是进入其下方某一位置上, 就有可能被去除, 并且其去除率为 $(u/u_0) dx$, dx 是这种颗粒在全部悬浮颗粒中所占的分数。总去除率 η 可按下式计算:

$$\eta = (1 - x_0) - \int_0^{x_0} \left(\frac{u}{u_0} \right) dx \quad (2-1-12)$$

其中, x_0 为沉速小于 u_0 的颗粒占全部悬浮颗粒的分数。显然, $(1 - x_0)$ 为沉降速度大于和等于 u_0 的颗粒占全部悬浮颗粒的分数。这部分颗粒是 100% 地被去除了。 $\int_0^{x_0} (u/u_0) dx$ 是表示沉降速度小于 u_0 的所有颗粒的部分去除对总去除率的影响。

设计离散型颗粒沉淀池, 有 2 个重要参数是必须给出的, 其一是截留速度 u_0 , 其二是沉降时间 t 。

式 (2-1-12) 中 η 与 u_0 的关系可以通过试验确定。在试验中, $u_0 = H/t$, t 即沉降时间, H 为试验柱水深, 可见, 通过试验可以得到不同沉降时间 t 时的总去除率 η , 从而得到 $\eta-t$ 与 $\eta-u_0$ 关系, 如图 2-3 及图 2-4 所示。然后根据设计的任务与要求, 确定 η , 即可得到相应的 u_0 及 t , 从而可以确定沉淀池的面积和水深。

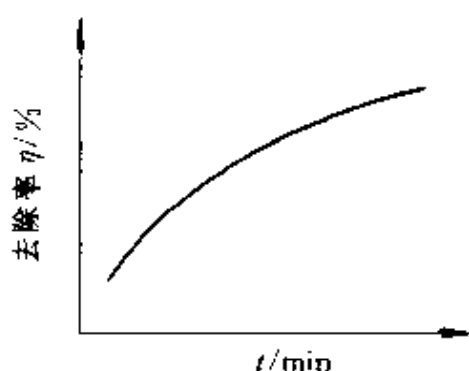


图 2-3 $\eta-t$ 关系

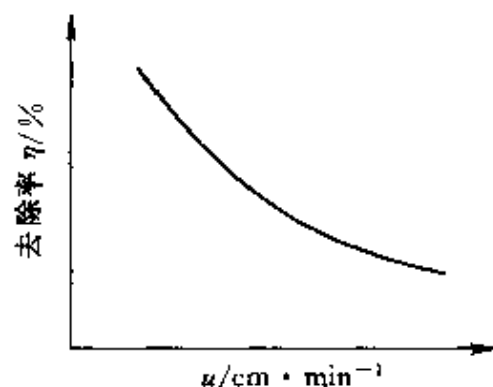


图 2-4 $\eta-u_0$ 关系

沉降试验与理想沉淀池的沉降过程很相似, 但将沉降试验所得数据用于实际沉淀池设计时, 应从工程观点出发, 对确定的 u_0 及 t 作出修正。其原因是, 实际沉淀池内水的流量及流速分布不可能达到理想的均匀程度; 整个沉淀池容积不可能充分利用; 同时还应考虑温度变化、风的吹动、池进出口影响等因素, 因为这些都可能引起悬浮颗粒沉降效果的下降。因此实际应用中往往将表面负荷率乘以 $1/(1.25 \sim 1.75)$ 的系数, 沉降时间 t 乘以 $1.5 \sim 2.0$ 的系数。还应指出, $\eta-t$ 关系随试验水深不同而不同。

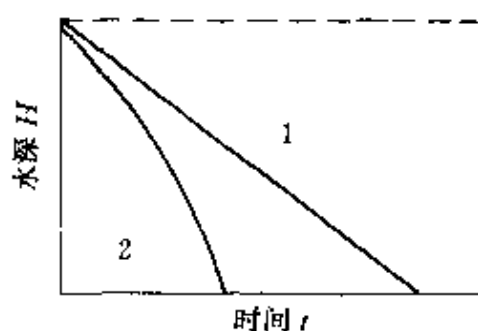


图 2-5 颗粒沉降轨迹
1—离散颗粒；2—絮凝颗粒

(三) 絮凝颗粒沉降

水中悬浮颗粒沉降过程中，絮凝颗粒之间互相碰撞、聚集，改变了颗粒原来的大小、形状及密度，颗粒沉降速度也随之改变。因此，即使在矩形沉淀池中，颗粒沉降轨迹也是一条曲线，如图 2-5 所示。与离散颗粒的沉降不同，絮凝沉降发生时，其去除率不仅同截留速度有关，还与沉降时间有关。由于

沉速的变化，表面负荷公式及去除率关系式用数学分析法很难得到。但是也可以应用离散型颗粒表面负荷率公式 $u_0 = Q/A$ ， u_0 也视为具有截留速度的颗粒在沉降过程中具有的速度，而且 $u_0 = H/t$ ， H 为沉淀池水深， t 为沉降时间。 u_0 取决于设计要求的去除率 η 。但是确定 u_0 与 η 关系的沉降试验与离散型颗粒沉降试验不同。考虑到沉降试验与实际沉淀池不同，根据 η 得到的 u_0 与 t 也要乘以修正系数，其值同离散型颗粒沉降时的情形一样。

(四) 区域沉降

1. 沉降特点

二沉池污泥、混合污泥及高浊度水在沉降柱中浓缩、澄清时，往往会出现区域沉降的特性，如图 2-6 所示。即沉降开始后，立即出现清水层 A，它与下面的悬浮层 B 之间有一个明显的界面，称为浑液面，在图中表示为 1-1 面。悬浮层 B 称为受阻沉降层，该层内浓度是均匀的，等于初始悬浮物浓度 C_0 ，1-1 面匀速下沉；在形成 1-1 面的同时，沉降柱底部出现密实层 D，其中悬浮物浓度也是均匀的；B 层与 D 层之间是过渡层 C，其悬浮物浓度由上向下逐渐增加，C 与 D 层之间分界面称为 2-2 面。1-1 面以 v_1 速度下降，2-2 面以 v_2 速度上升，从沉降开始，历时 t_2 后，两个面相遇，C 层消失。此时 D 层浓度变为 C_c ，称临界浓度，此时的沉降速度表示为 v_2 。D 层开始压缩。

2. 区域沉降设备工况与设计

进行区域沉降的设备中，普遍存在前述四个区域，即 A、B、C 及 D 区。如图 2-7 所示。

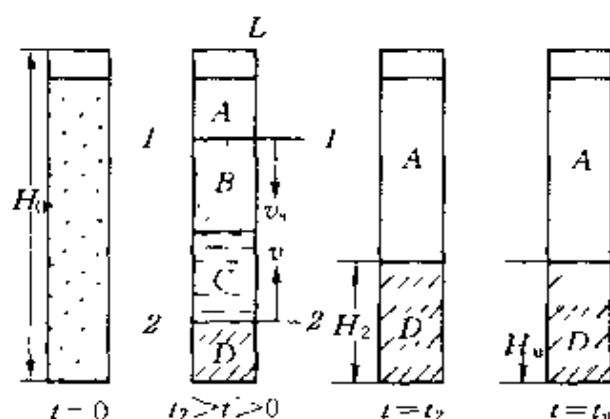


图 2-6 区域沉降

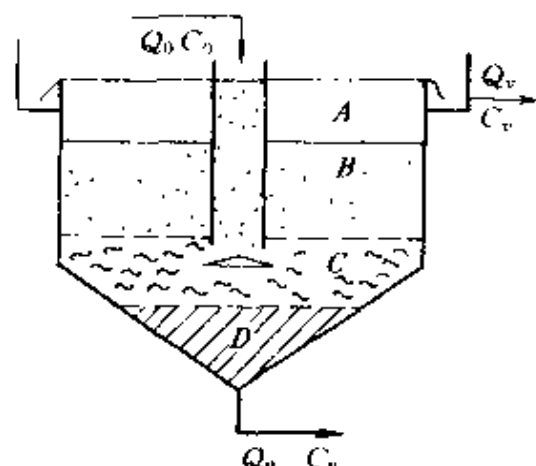


图 2-7 区域沉降设备中的
污泥层分布示意图

A·清水层；B·受阻沉降层；

C·过渡层；D·压缩层

区域沉降曲线的测定是区域沉降设备设计的基础。

容积为 1 000ml，直径为 100~150mm 的沉降管内充满着悬浮浓度为 C_0 的污泥，从 $t=0$ 起，记录清水层与泥层界面（1-1 面及 1-1 面消失后的 A 与 D 层界面）下降位置 h 随时间 t 变化关系，如图 2-8 所示。沉降历时 t_2 ，污泥达到均匀浓度 C_2 ，其在 t_2 之前沉降速度 v_1 ， t_2 瞬时沉降速度等于 v_2 。

设区域沉降中浑液面下降速度为 v ，等浓区浓度为 C ，固体通量为 G_b ，则 $G_b = vC$ 。通常， G_b 与 C 的关系可用图 2-9 表示。

处理高浓度悬浮液体的设备称为浓缩池。浓缩池设计主要包括浓缩池面积及水深的确定。一般认为，利用固体通量曲线计算浓缩池的面积在物理概念上较为清楚。

废水中悬浮物浓度为 C ，在浓缩池内下沉时，固体通量实际是包括两部分，其一是由于重力作用，悬浮固体下沉速度为 v ，则固体通量为 vC ；其二是由于底流排泥，又叠加一个下沉速度 u ，则固体通量为 uC 。设总通量为 G_t ，则有：

$$G_t = uC + vC = G_b + uC \quad (2-1-13)$$

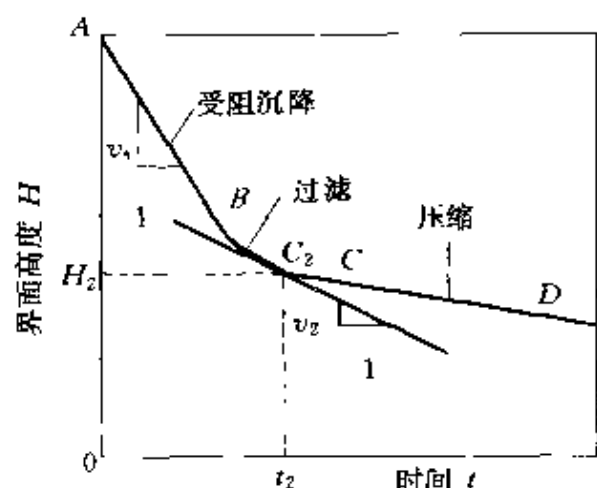


图 2-8 区域沉降试验中界面高度随时间的变化关系

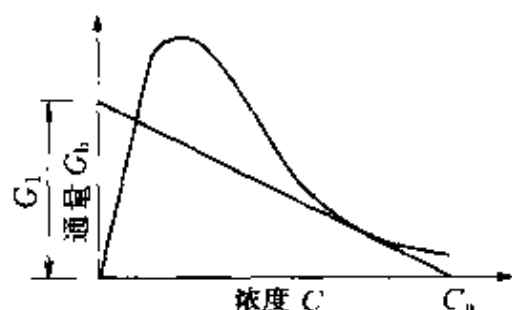


图 2-9 G_b-C 曲线

在 $G_t = G_m$ 时 (G_m 表示底流浓度稳定时的最大允许底流固体通量), 则:

$$dG_t/dC = 0$$

$$dG_t/dC = dG_b/dC + u = 0$$

$$dG_b/dC = -u$$

$$u = Q_u/A = (Q_u C_u)/(C_u A) = M/C_u A = G_L/C_u \quad (2-1-14)$$

式中 Q_u ——底流排泥流量, m^3/h ;

C_u ——底流排泥浓度, kg/m^3 ;

M ——底流总固体质量, kg/h ;

G_L ——临界固体通量 (即 G_m), $kg/(m^2 \cdot h)$;

A ——浓缩池面积, m^2

$$dG_b/dC = -G_L/C_u \quad (2-1-15)$$

由此可见, 在图 2-9 上, 过横轴上 C_u 点, 作 G_b-C 曲线的切线, 与纵轴相交于 G_L , G_L 所对应的固体通量值就为所求的临界通量, 即底流浓度稳定时, 浓缩池的最大允许固体通量。由 G_L 进而可以求得浓缩池面积。

二、沉淀池

同许多其他工业废水处理一样, 大多数制浆造纸废水处理厂都设有一级沉淀池。在一级沉淀池前, 一般设有格栅和沉砂池, 这

对整个水厂运行是至关重要的,因为它关系到整个水厂的正常运转。格栅用来去除大块悬浮物与漂浮物,保证管道、阀门及泵的通畅无阻。栅条间距为16~25mm,最大不超过40mm。沉砂池可以预先除砂,防止沉淀池和配水渠道内严重积砂,污泥泵堵塞、磨损。为防止沉砂中夹带有机物,引起后续处理上的麻烦,常采用曝气沉砂池。

一级沉淀池中,最常用的是辐流沉淀池,其设有机械刮泥装置,其次是平流沉淀池。在美国,多数一级沉淀池系统前不加混凝处理,因为废水中固体物质具有良好的沉降特性。但是悬浮固体及 BOD_5 的去除率是随纸产品品种不同而不同的。

图2-10比较了不同制浆造纸废水沉淀处理后的SS及 BOD_5 的去除情况。

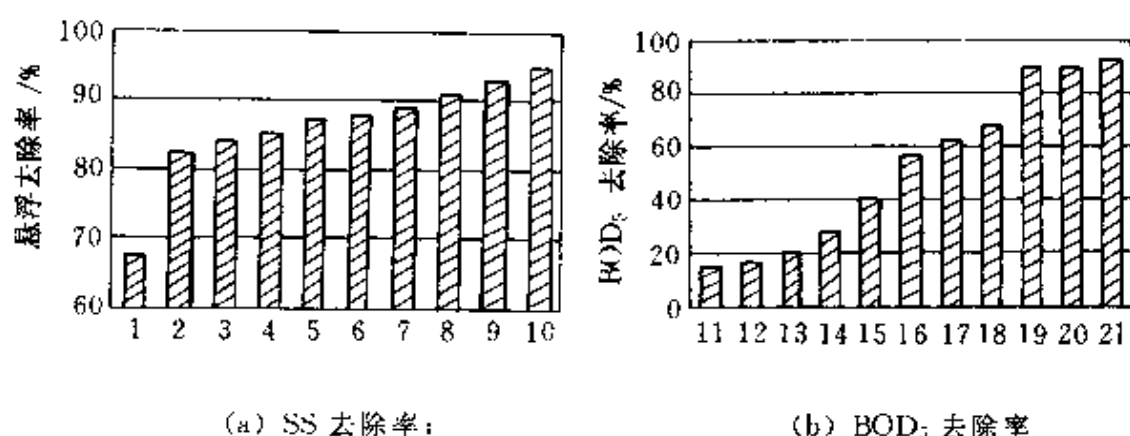


图2-10 造纸废水沉淀处理后的SS及 BOD_5 的去除情况比较

- 1, 15—脱墨浆厂废水; 2, 13—漂白硫酸盐浆厂废水; 3—多层纸厂废水;
4—纸板厂废水; 5—文化纸厂废水; 6, 18—绝缘纸厂废水; 7—薄纸厂废水;
8, 12—新闻纸厂废水; 9, 20—包装纸厂废水; 10, 21—特种
纸板厂废水; 11—挂面纸废水; 14—纸板(废纸为原料)厂废水;
16—浆、纸综合厂废水; 17—白纸厂废水; 19—卫生纸厂废水

多数制浆造纸废水在一级沉淀池内都可以达到80%~90%的悬浮固体去除率,可沉固体去除率可达95%~100%(不是所有悬浮固体都是可沉的)。沉降效果因工厂排放的悬浮固体性质而不同。对于设有高效纤维回收系统的工厂,一级沉降处理中很难达到最高的效率,因为此时短纤维和树皮在悬浮物组分中占优势。利用废纸生

产纸或纸板的工厂所产生的白水，其中含有白土和其他填料，悬浮物是高灰分的，对这种废水，有时绝大部分悬浮物已被除去，但其排水仍是浑浊的，这是由于仍然有少量填料没有被去除。表面活性物质能促使某些填料在水中稳定存在，一般脱墨车间悬浮物去除率低，也是由于这一原因造成的。

去除的悬浮物质中，往往含有一定量的生物耗氧物质。尤其是纸板厂、包装纸厂和卫生纸厂沉降的固形物中几乎包含着所有的生化耗氧物质，故在一级沉淀池内 BOD 去除率很高。相反，对于制浆造纸综合厂，大部分 BOD 是溶解态的，沉降去除的 BOD 很少。

辐流式沉淀池如图 2-11 所示，它一般都是混凝土结构的圆形池，在中心轴下方装有旋转的污泥耙齿机构，废水通常经过装在池中心的进水上升管进入池内，沿径向流动，经溢流堰流出，这种配置称为“中心进料，四周排出”。与此相反的另一配置称为“四周进料，中心排出”，但较少使用。用耙齿将沉降的污泥推向位于池中央的污泥坑或污泥池，然后用污泥泵送出，作进一步处置。污泥耙齿必须有足够的扭矩，以确保在重负载条件下运行。耙齿机构必须

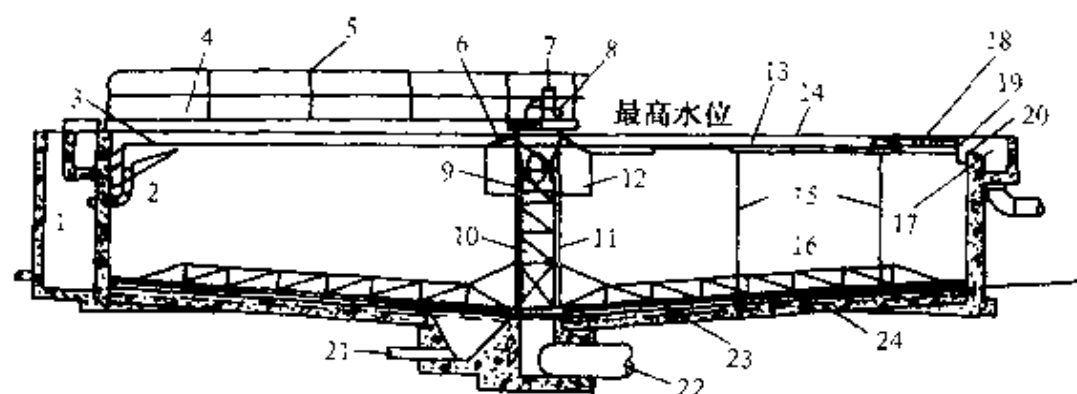


图 2-11 辐流式沉淀池示意图

- 1—浮渣坑；2—浮渣管；3—浮渣槽；4—过桥；5—栏杆；6—支架；7—传动装置；
8—转盘；9—带出水孔的支架顶盖；10—中心支架和进水上升管；11—传动器罩；
12—进水挡板；13—表面撇渣管；14—池顶；15—撇渣器支架；16—桁架式耙架；
17—出水流槽；18—旋转式撇渣板；19—浮渣挡板；20—出水堰；21—排泥管；
22—进水管；23—刮泥板；24—可调节橡皮刮板

靠近池底,以防止污泥滞积而产生厌氧分解。池底部坡度约为 1:12,向中心倾斜。用与中心转轴相连的表面集沫器收集水面上的漂浮物质,并通过直径至少为 150mm 的管道将其排入贮斗。为防止沉淀池的池体下沉,牢固的沉淀池基础结构是极重要的,必要时,应采用重型桩基。地下水位高的地区也要小心处理设备基础问题,因为当沉淀池空载时,地下水也许会将其托起。

如果需要设置多段沉降设施,可选用矩形平流式沉淀池,这种沉淀池较适合于并列布置,中间距离较小,占地较少。采用多段沉降设施时,即使一台设施需要维修而停止运行,而系统仍能继续操作。

在实际生产中,沉淀池的过流率为 $8 \sim 50 \text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$,而通常设计采用值为 $25 \sim 32 \text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ 。在一般工厂,进入一级沉淀池的悬浮固形物含量为 $350 \sim 600 \text{mg/L}$,按 90% 去除效率计,沉淀池溢流水仍有 $35 \sim 60 \text{mg/L}$ 悬浮固体。

一级沉淀池后的废水往往还要进行二级生物处理。如果从工厂排出废水的水量或水质波动很大,则应在一级沉淀池和生物处理系统之间增置一调节池,可有效地解决这一问题。如果二级处理系统是高效生物处理 (High-rate Biotreatment) 系统,这样做尤其必要。根据出现浓度波动的频率,尽可能使废水在调节池内的停留时间长些。对此,在本章第三节中还将讨论。

第二节 气 浮 法

纸机的白水含有纸浆纤维和无机填料等悬浮性固体物质,其浓度因纸机的装备水平和生产的品种而不同,一般为 $500 \sim 1500 \text{mg/L}$ 。在大多数情况下,纸机的白水除了供本机台回用以外,还有一定量的白水回用于制浆车间或排放。当纸机白水中悬浮固体物含量较高时,回用于制浆车间将会给工艺造成困难;如果直接排放,不但使纸浆纤维和无机填料流失,增大产品的消耗和成本,而且会对环境造成严重污染,因此,对纸机白水进行处理、回收利用是十分重要的。

白水处理主要是回收白水中的纸浆纤维和无机填料，降低白水中的悬浮固体，提高白水的循环利用率，减少纸机的清水用量，降低排放的污染负荷，保护和改善环境。

白水气浮法处理技术是使空气在一定压力的作用下溶解于水中，再经过减压释放形成极微小的气泡，使其与处理的白水混合，微小气泡黏附于白水中的纤维或细小填料上，而后一起上浮于水面并被去除，达到白水净化的目的。

一、高效气浮器

普通的气浮法根据溶气水制备方法的不同，可以分为压缩空气法、插管法、射流法等。它们的共同缺点是：溶气水的质量不高，影

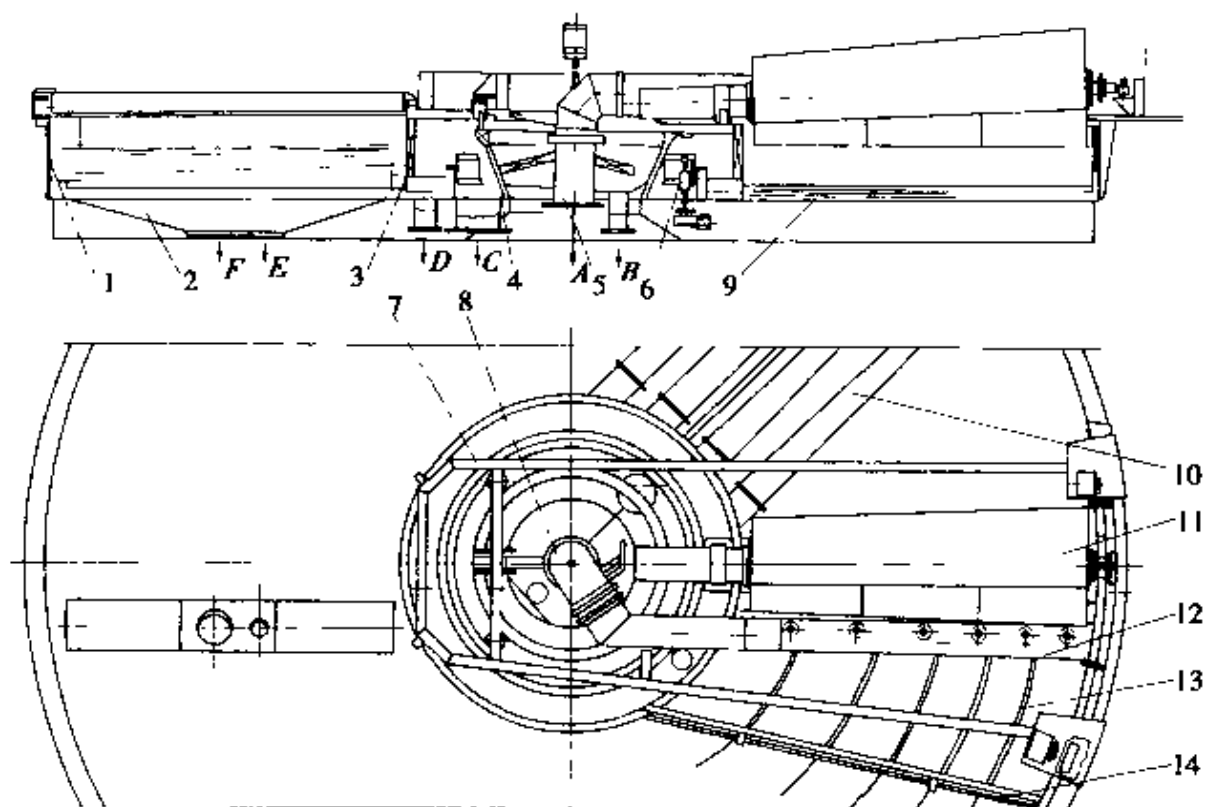


图 2-12 CXQF 气浮器构造示意图

1—槽体；2 收渣斗；3—圆形隔离板；4 中心收浆斗；5—进水管；

6—溢流堰；7 旋转支架；8—中心旋转筒；9 橡皮刮刀；

10—收集水管；11 收浆斗；12—布水器；

13 梳水板；14—疏水器

A 进水管；B—出浆管；C 出水管；D—回流水管；

E 冲洗水排水管；F—排泥管

响气浮效率；需要较长的气浮停留时间，因而池水较深，池的容积较大，表面负荷和容积负荷较低；间歇式横向刮渣，不但回收的纸浆填料浓度有波动，而且刮渣时破坏了澄清层，从而使处理后的水质波动。90年代初，在吸收、消化国外技术的基础上，国内研制，开发了CXQF型高效气浮器，很好地解决了上述问题。使白水气浮处理技术提高到一个新水平。

CXQF型高效气浮器的结构及特点如图2-12所示。

由图2-12可见，CXQF型高效气浮器是由主体圆形槽、中心旋转筒、旋转支架、布水器、撇浆斗、收集水管及溶气制备系统组成。在槽体的中心安装一个收浆斗，在斗内中心安装有原水进入孔、出浆孔，这些孔与外部管路联接，在槽体外缘有一圆形轨道。

中心旋转筒固定在旋转支架上，在其上安装收浆斗、清水收集筒、布水器、梳水板、梳水器等。

在支架靠近中心端有一个装在收浆斗上缘的从动轮，在支架靠近槽体中心部位装有4个定位轮，沿着收浆斗外缘运转起定位作用。在支架外缘装有可调减速机，通过主动轮驱动，使支架绕中心沿槽体外缘的轨道运动。

在收浆斗外边有可调节升降的溢流堰，控制水位的高低。在旋转支架上靠近槽底和内壁分别装有刮泥板，将泥刮入槽体贮泥槽中，定期排出。

制备溶气水的空气溶解管的构造是很特殊的，如图2-13所示。

CXQF型高效气浮法与普通气浮法相比具有以下的特点。

① 特殊构造的空气溶解管不仅体积小，省掉了普通气浮法的体积大的溶气水罐，而且制备的溶气水质量高，经减压释放的微小气泡直径一般为 $10\sim 20\mu\text{m}$ （普通气浮法为 $80\sim 100\mu\text{m}$ ），因此气浮效率高。

② 采用固定于旋转支架上的布水管进水，在气浮过程中槽内的水没有横向流动，排除了湍流，从而大大缩短了处理水在槽内的停留（气浮）时间，由普通气浮法的 $30\sim 40\text{min}$ 缩短为 $3\sim 5\text{min}$ ，有效水深由 2.0m 减少到 0.4m 。

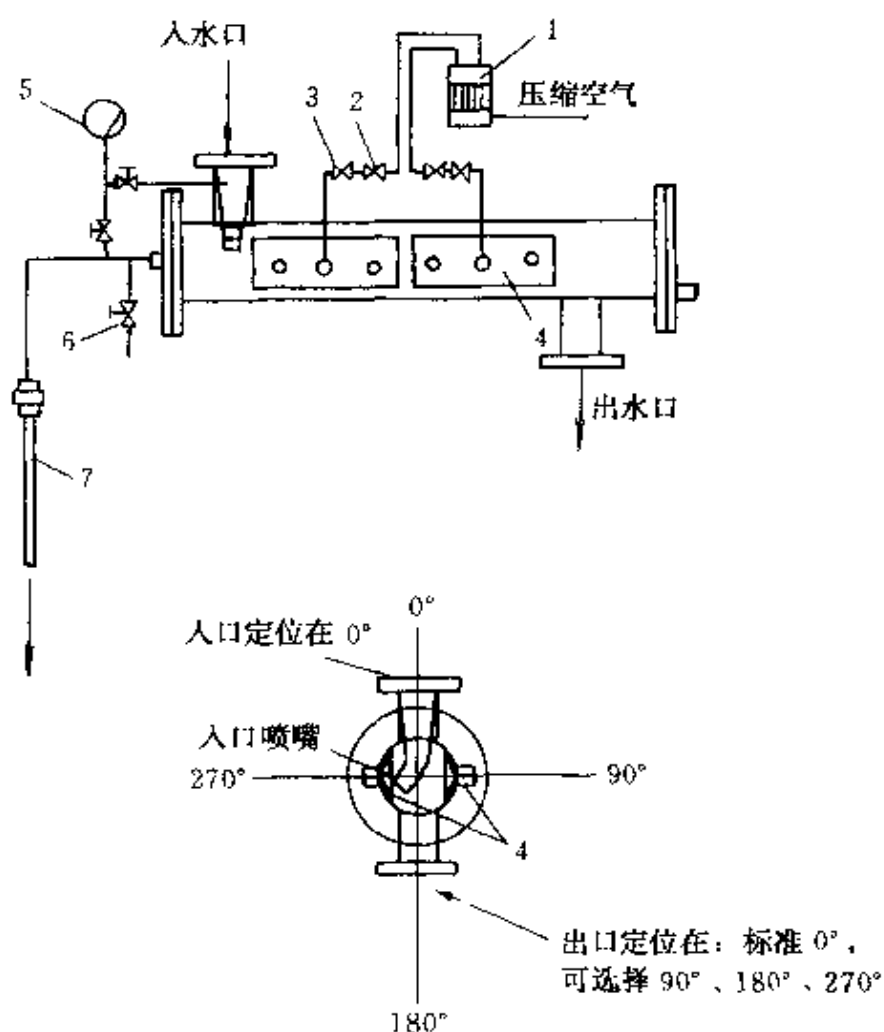


图 2-13 空气溶解管构造图

- 1—空气流量计；2—空气控制阀；3—球阀或闸阀；4—内部空气格板；
5—压差计量器；6—100PSI 安全阀；7—空气吸关指示管

③ 采用绕气浮槽作圆周运动的旋转庖斗撇渣，除渣过程中浮渣基本上没有横向运动，不会破坏澄清层。因此出水水质稳定，且浮渣的浓度也很稳定并可以调节，一般浮渣浓度可达 2.0%~3.0%。

由于以上特点，CXQF 高效气浮法与普通气浮法相比，具有表面负荷和容积负荷高、体积小、质量轻、维修量小、易于安装、便于管理等特点。

二、CXQF 高效气浮器的设计计算

(一) 空气量的计算

溶气水中溶解的空气量，根据亨利定律用下式计算：

$$V_1 = K_1 P \quad (2-2-1)$$

式中 V_1 ——溶解水中的空气量, L/m³;

P ——溶气压力 (绝), kPa;

K_1 ——溶解常数, 不同温度下的 K_1 值列于表 2-1。

表 2-1 K_1 与温度的关系

温度 / (°C)	0	10	20	30	40	50
K_1	0.285	0.218	0.180	0.158	0.135	0.120

制备溶气水需要的空气量, 根据下式计算:

$$V_2 = kQV_1 \quad (2-2-2)$$

式中 V_2 ——制备溶气水所需的空气量, L/min;

Q ——白水处理量, m³/min;

k ——溶气水的回流比, 一般为 20%~30%, 通常取上限值。

根据式 (2-2-2) 可选配空气压缩机的能力。

(二) 表面负荷的计算

表面负荷可按下式计算:

$$q = Q/A \quad (2-2-3)$$

$$A = \pi(D^2 - d^2)/4 \quad (2-2-4)$$

式中 q ——表面负荷, m³/(m²·h);

Q ——白水流量, m³/h;

A ——气浮槽有效表面积, m²;

D ——气浮槽外径, m;

d ——中心筒直径, m。

第三节 调 节 池

一、调节池的作用

制浆造纸厂的生产工序, 通常都有废水排放。不同生产工序排放的废水不仅数量不同, 其中的污染物的性质、浓度、pH 值及水

温等也都有很大的差别。制浆造纸厂的许多生产环节是间歇式的,因此就同一工序而言,排放的水量与水质也是随时间变化的。人为因素也常引起排水的质和量的变化。生产事故的发生,会造成排水水质和水量的剧烈变化。

而水处理装置,尤其是生物水处理装置,需要废水的水质与水量是稳定或基本稳定的。因此废水处理厂内要设置调节池。实际上调节池也是水的预处理设施,通过这一设施,酸、碱废水可以中和,不同温度的废水可以温度均一,不同浓度的废水可以混合均匀,然后,根据水质情况或进一步处理或直接排放。

总之,为使水处理装置中的管道、设备及构筑物正常工作,不受废水的水质与水量变化的影响,设置调节池是必要的。

调节池的结构形式有多种,对制浆造纸废水的调节池结构形式选择,应适应该废水的水质水量变化较大与含悬浮物多的特点。

二、两种常见的调节池

(一) 对角线式调节池

对角线式调节池的结构如图 2-14 所示。这种形式调节池的出水槽是沿池的对角线方向设置的。池内往往还设有若干纵向隔板。废水经左右两侧的水槽进入池内。由于隔板之间形成的水流通渠道长度不同,同一时间进入池内的废水,需要停留不同的时间才能达到出水槽。反而言之,出水槽内,某一时刻的废水是不同时刻流入池内的,在槽中相遇并混合,实现水质均一。

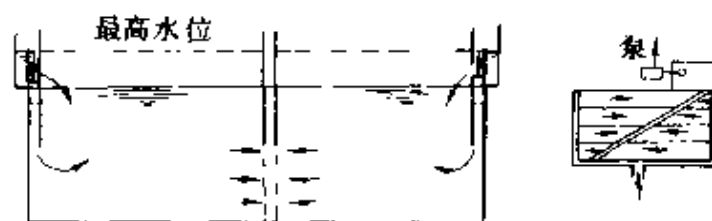


图 2-14 对角线式调节池

如图 2-14 所示,调节池有充分的容积,使池内液面可以上下自由波动,当进水量大于出水量时,则池内应能贮存盈余,反之,应能补充短缺,从而可以实现水量调节。

池底可以设置压缩空气搅拌系统，以防有沉淀产生；或者池底设置沉渣斗，通过排渣管定期排渣。

当处理系统为重力流时，调节池出水口应高于后续处理设施的最高水位，可以采用定量设备，以保持出水量一定；如果高程布置上有困难，可以采用集水井，由水泵提升出水。

(二) 折流式调节池

折流式调节池如图 2-15 所示。池内设置折流隔墙，配水槽设置在调节池上面，水由槽的溢流孔出来，流入到池的各个位置上。在池内折流过程中得到混合，均一。池起端入流量约为总水量的 $1/4 \sim 1/5$ ，其余水量通过溢流孔投入池内。



图 2-15 折流调节池

三、调节池的设计计算

调节池的设计计算的主要内容是池容积的计算，其计算公式为：

$$V = qt \quad (2-3-1)$$

式中 V ——调节池容积， m^3 ；

t ——废水在调节池内的停留时间（根据经验选取）， h ；

q —— t 小时内废水平均流量， m^3/h 。

如果设计采用对角线式调节池，则：

$$V = qt/1.4 \quad (2-3-2)$$

式中 1.4 ——经验参数。

第四节 混 凝 法

一、混凝法基础

(一) 废水中胶体微粒及其稳定性

废水中粒度在 $1nm \sim 1\mu m$ 间的微粒都属胶体颗粒，含有 $10^3 \sim 10^9$ 个原子的线型高分子物质也都属胶体颗粒。

就制浆造纸废水而言，其中备料工段废水中微细的原料粉末及泥土微粒，浆料的洗选工段废水中的高分子有机物及细小纤维，漂白工段废水中大分子有色物质及细小悬浮颗粒，抄纸工段废水中的

细小浆料，一般都是以胶体形态存在于废水中。

上述胶体物质，多是带负电的，它们分散在水中，形成水的色度与浊度，其中有部分胶体物质也属于水中耗氧物质。

胶体在水中能长时间保持分散状态，称之为胶体的稳定性。

关于胶体结构，在有关专业书上都有详细描述。对憎水性胶体，

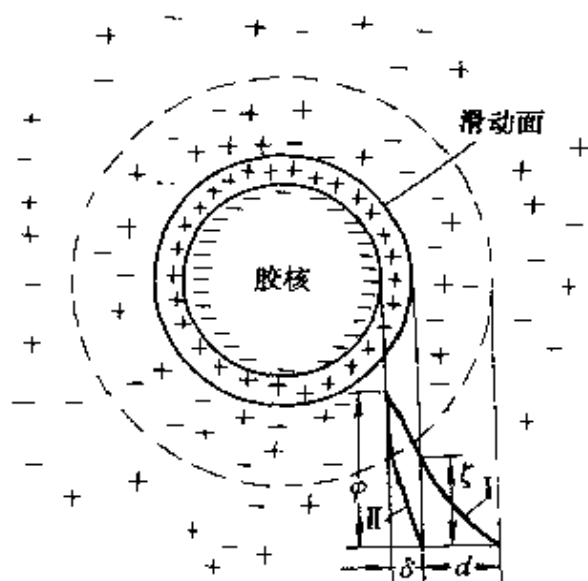


图 2 16 胶体结构示意图

简单地说，是由胶核与双电层组成的。所谓双电层是指电位离子层及其周围的异性离子层，异性离子中紧靠电位离子的部分被牢固吸引着，当胶核运动时，也随之一起运动，形成固定离子层，其他的异性离子受电位离子吸引力较小，不随胶核一起运动，形成所谓的扩散层。这两层间的交界面称为滑动面，如图 2-16 所示。

滑动面以内部分称为胶粒，滑动面与扩散层外缘之间的电位差称为胶体的电动电位，或称 ξ 电位，而胶核表面与扩散层外缘之间电位差称为 φ 电位。

带有相同的电荷的胶粒之间形成斥力，且 ξ 电位越高，斥力越大；同时，胶体微粒在水中也作不规则运动，即布朗运动。胶粒所以能保持稳定，原因在十作布朗运动的胶粒所具有的动能不足以克服两个胶粒接近过程中所遇到的最大斥力或排斥能峰。

(二) 混凝作用机理

要使胶体微粒脱稳，一般采用两种方法：一是提高胶粒的动能，胶粒的布朗运动具有的动能只与温度有关。但是温度提高 10°C ，动能只能提高 4% 左右，作用不大，而且在水处理中没有实际应用价值；二是降低排斥能，而排斥能峰取决于排斥势能与吸引势能的差值。由于范德华引力是人为难以改变的，可见吸引势能也不容易改变；而静电斥力与胶粒的电荷量有关，电荷量减少时，胶粒间斥力

变小，排斥能峰也下降，这样，胶粒依靠动能就有可能越过排斥能峰，进一步接近，最后聚集在一起。

向水中加入电解质——混凝剂，一般是3价的铁盐或铝盐，电解质解离出来的金属离子进入胶体的扩散离子层，甚至进入固定离子层，进行离子置换，使双电层变薄，即被压缩， ξ 电位下降，进而使胶体失去稳定性，胶粒间互相聚结，通常称这一过程为凝聚。

胶粒表面对异性离子、异性胶粒或线型高分子带异性电荷的部位有强烈的吸附作用，由于这种作用中和了它的部分电荷，减少了胶粒之间静电斥力，使胶粒凝聚。这是异性电荷之间的静电引力起主要作用，但在某些情况下也可能是一个小的带电胶粒被另一个带异性电荷的大的胶粒表面所吸附，这是胶粒表面上分子间范德华力起主要作用。基于上述的吸附电中和作用，可以解释在生产实践中，加入混凝剂量过多，为什么往往会出现胶粒再稳定的现象或电荷变性的现象。

两个大的同性电荷胶粒中间由一个异性电荷胶粒连结在一起，一般称为架桥作用；高聚物分子链节上某些部位与胶粒之间相互作用，使一个高聚物链上可以吸附两个或多个胶粒，这种使胶粒聚结作用也称架桥作用。由高聚物的吸附作用使胶粒相互聚结的过程称为絮凝。

上述凝聚与絮凝作用总称为混凝。

当金属盐（如铁盐或铝盐）或金属氧化物（如CaO）或氢氧化物作混凝剂时，在一定条件下，将产生迅速沉降的金属氢氧化物〔如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 〕或金属碳酸盐（如 CaCO_3 ），使水中胶粒被这些沉降物吸附并夹带，从水中沉降出去，这是混凝过程中的网捕机理。当沉降物带正电荷〔 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在中性或偏酸性条件下〕时，沉降速度可因水中阴离子存在而被加快。

以上所介绍的胶体稳定性及胶体的凝聚机理，都是针对具有双电层结构的疏水性胶体而言的。而亲水性胶体都有一个由于水化作用而形成的水壳，水壳厚度是决定其稳定性的关键因素，要使亲水性胶体凝聚，关键是要压缩和去除其周围的结合水壳。一般加入电

解质，首先中和胶粒所带的电荷，使电动电位下降，接着是脱水作用，因电解质解离产生的离子有很大的水化能力，会夺走胶粒周围的水分子，而去除水壳，即破坏了溶剂化作用，使胶粒凝聚。

二、混凝剂与助凝剂

一般称无机电解质为混凝剂，而称高分子聚合物为絮凝剂。这是根据它们在混凝过程中的作用不同而命名的。也有一些文献上将上述两类物质统称为混凝剂。

造纸废水处理中常用的混凝剂主要有：硫酸铝、2价或3价的铁盐、氧化铝、硫酸、磷酸、聚酰胺类有机高聚物（如聚丙烯酰胺）等。它们通过对水中胶体物质的去除，从而对水的浊度、色度、BOD、COD及有毒物质含量等水质指标的改善有重要作用，对污泥脱水也有极好的效果。

助凝剂本身可以起凝聚作用，也可以不起凝聚作用。但它与混凝剂同时使用时，可以提高混凝效果。

助凝剂可以调节或改善混凝条件，例如当原水碱度不足时，可以投加石灰或重碳酸钠等；当用硫酸亚铁作混凝剂时，可以投加氯气将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ；助凝剂也可以改善矾花结构，以利于沉降；也可以利用高分子助凝剂的吸附架桥作用，使细小矾花变得粗大。常用助凝剂为聚丙烯酰胺、石灰、酸类物质等。

三、加药混合与反应

铁盐与铝盐投入水中时，会发生金属离子的水解与缩聚反应，水中胶粒强烈吸附水解与缩聚反应的各种产物，带正电荷的各种离子能够压缩双电层起凝聚作用。而聚合物则有架桥作用，逐步形成絮体（即矾花），从而完成整个混凝过程。而在这个过程中，一些简单的水解离子（如 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ ）在千分之一秒内就可产生，因此，凝聚作用几乎是完成于一瞬间，故混凝剂投入水中后就要强烈搅拌，通常在0.1s左右达到充分混合，力求使带电水解产物迅速与全部胶粒接触。然后，脱稳的胶粒互相粘结，高聚物架桥作用也同时进行，混凝剂最终形成聚合度很大的氢氧化物微粒，此时搅拌强度应减弱，以防絮体被破碎。

但是对于网捕过程而言，如果使用铝盐或铁盐作为混凝剂，则投加量要有高达 3~4 个数量级的过饱和度，因而氢氧化物沉降可在 1~7s 内发生，这种情况下，快速混合并不十分重要。

加药并完成混合作用后，水中胶体微粒已发生了初步凝聚，产生细小絮体（矾花），其尺寸可达 $5\mu\text{m}$ 以上，虽然这时布朗运动已不存在了，但还不能靠重力下沉，因此要在絮凝反应设备内使其长成大颗粒，以使其下沉并从水中去除。

当然，反应器内应有适当的搅拌作用，使细小矾花有最好的相互碰撞机会与吸附条件，并防止矾花下沉。为使长大的矾花不易破碎，还应逐渐降低紊流程度。

为使矾花逐渐长大，需要在反应器内有一定的停留时间。

四、混凝剂的选择及最佳混凝工艺的确定

下面以混凝法去除石灰法草浆废液中悬浮物为例，介绍选择混凝剂及确定最佳混凝工艺的一般程序。

以石灰为药剂蒸煮稻草或麦草制取纸浆过程中所产生的蒸煮废液呈黄色，一般称之为黄液。由此法每制取 1t 草浆，将产生 COD 400~700kg，悬浮固体 60~100kg。

某纸板厂黄液中 SS 含量为 2500mg/L，COD 为 15000mg/L，pH 值为 12.5，可供使用的混凝剂为硫酸铁、三氯化铁及硫酸铝。预先配成一定浓度的溶液，石灰与羧甲基纤维素作为助凝剂，也配成一定浓度的溶液。

应用正交试验法，选择混凝剂用量 A_1 (ml)，石灰乳用量 A_2 (ml)，混合搅拌转速 W_1 (r/min)，反应搅拌转速 W_2 (r/min) 及 pH 值 5 个因素作为考察因素，并确定各因素的 5 个水平，按正交设计法拟定混凝实验条件。实验是在六联搅拌器上进行的，在 600ml 烧杯内投入 500ml 黄液，置杯于搅拌轴下方，开动搅拌：按正交设计拟定的条件，调整搅拌转速为 W_1 (r/min)，向杯中加入石灰乳 A_2 (ml) 与混凝剂 A_1 (ml)，搅拌 3min 后，将转速降到 W_2 (r/min)，继续搅拌 10min，然后把水样移入 500ml 量筒内，静置 1h，用移液管从量筒中部取出 20ml 澄清液，用标准法测其中的 SS 含量。

用羧甲基纤维作助凝剂时,实验方法与上述稍有不同,此时,混合搅拌固定为 120r/min,反应搅拌为 50r/min。加药顺序是石灰乳-混凝剂-羧甲基纤维素。

以硫酸铁、氯化铁、硫酸铝为混凝剂,实验得到黄液混凝处理的最佳工艺条件,如表 2-2 所示。

表 2-2 最佳混凝工艺条件

混凝剂	最佳混凝工艺条件					SS 去除率 /%
	混凝剂用量 $A_1/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	石灰乳用量 $A_2/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 CaO 计)	pH 值	混合搅拌 W_1 $/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	反应搅拌 W_2 $/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	
硫酸铁	328.4	1176	13	120	50	92.5
三氯化铁	180.9	980	13	120	50	88.6
硫酸铝	308.4	1764	12.5	120	50	87.1

以羧甲基纤维素为助凝剂,实验得到黄液混凝处理的最佳工艺条件,如表 2-3 所示。

表 2-3 添加助凝剂的最佳混凝工艺条件

混凝剂	最佳混凝工艺条件				SS 去除率 /%
	混凝剂用量 A_1 $/\text{mg}/\text{L}^{-1}$	石灰乳用量 A_2 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 CaO 计)	羧甲基纤维素用量 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH 值	
硫酸铁	328.4	784	0.2	12.5	92.5
三氯化铁	180.9	490	0.2	12.5	88.6
硫酸铝	308.4	1176	0.2	12.5	87.1

表 2-2 与表 2-3 中,SS 去除率 $= \rho(\text{SS}_0) - \rho(\text{SS}_e) / \rho(\text{SS}_0) \times 100\%$, $\rho(\text{SS}_0)$ 与 $\rho(\text{SS}_e)$ 分别代表黄液混凝处理前后的悬浮物含量。

由上面实验结果可以看出,铁盐与铝盐都是去除黄液中 SS 的较好的混凝剂,尤其是铁盐混凝剂对 SS 去除率更高,而且铁盐混凝剂可以利用废铁屑与废酸生产,价格较为便宜。羧甲基纤维素可以使石灰用量有较大幅度的下降,从而减少了污泥的产生量。

五、混凝法在制浆造纸废水处理中的应用

制浆造纸废水混凝处理时的混凝剂加入量，由于水质不同会有很大差异。一般硫酸铝加入量为 $200 \sim 1000 \text{ mg/L}$ ，高分子絮凝剂加入量为 $0.3 \sim 1 \text{ mg/L}$ 。

关于混凝法在制浆造纸废水处理中的应用，在本书的第五章与第七章中都将提到。在本节中，首先介绍在漂白废水脱色中应用此法的典型工艺。

Stone Container 公司利用铝盐及聚酰胺，以混凝法处理漂白废水，同时与加压溶气气浮法结合，取得了很好的效果。Stone 工艺流程如图 2-17 所示。

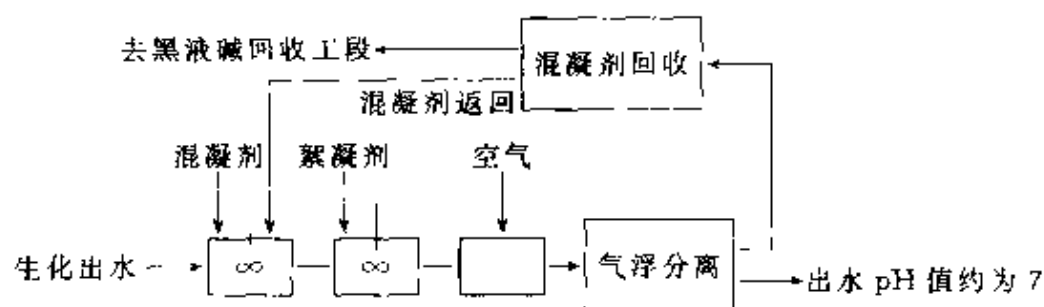


图 2-17 Stone 法脱色工艺流程

二级生化处理后，带有色度的水经化学混凝后，在絮凝反应设备中形成絮体，经加压溶气气浮后，出水 pH 值约为 7.0，浮渣中的混凝剂回收再用，含有色物质的污泥去黑液碱回收工段焚烧。此工艺已在一些工厂内投入生产运行，并申请了专利。

Stone 系统投资费用低，作为三级处理，出水“返色”（Color reversion）可能性很小，混凝剂用量也少，但却大大改善了出水水质。

前苏联的一个造纸厂，处理废水量为 $3.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$ ，以硫酸铝为混凝剂，加入量为 30 mg/L （以 Al_2O_3 计），原废水色度为 1000（铂单位），处理后为 101（铂单位），去除率为 90%。

专利介绍一个纸厂用硫酸铝混凝法脱色的工艺流程，其中包括初级沉澄清、高纯氧生物氧化、二次沉淀及混凝沉淀等，色度去除 94%。工艺过程中所产生的各种污泥混合起来，再浓缩、压滤，最后在复合炉（Multiple hearth furnace）内燃烧，富含氧化铝的炉灰

与硫酸反应，回收硫酸铝。硫酸铝回收率为 94%。初始铝源来自附近工厂的含明矾的下脚料。

现在硫酸铝混凝处理法应用受到一定限制，主要原因是此法污泥产量大，且难以处理；另外，处理后的水中铝含量较高，铝的毒性也是个潜在的问题。

第五节 化学氧化法

去除制浆造纸废水色度的有效方法很多，其中包括化学氧化法、吸附法（树脂吸附、离子交换吸附、活性氧化铝吸附、活性炭吸附等）、沉降法、膜分离法（反渗透与超滤）等。生化法处理效果较差，据文献报道，二级生化法中最多可去除废水中 30% 的色度。而且，也有一些生物处理法实际上还会增大废水的色度。

据文献介绍，每吨纸产品去除废水中的有色物质的费用约为 10~20 美元，相当于每吨纸产品价值的 10%。可见，选择出适应某一废水的脱色方法是相当重要的。

本节主要介绍化学氧化法去除制浆造纸废水的色度。常用的化学氧化剂包括氯、 ClO_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 HClO_4 及次氯酸盐等。氯最为便宜，其他几种氧化剂或者是太贵，或者是不稳定，或者这两个缺点都有。

为使工艺过程经济可行，往往把化学氧化处理放在生物处理的前边，作为预处理，去除那些不易生物降解的物质，从而减少色度和有毒物质。

O_3 氧化脱色比 H_2O_2 效果好。 O_3 浓度为 20mg/L 时，只要 90min 就可以去除废水色度的 90%，而且其中 85% 是在 15min 内完成的。浓度为 20mg/L 的 O_3 脱色能力就可以超过 2000 mg/L 的 H_2O_2 的脱色能力。

O_3 脱色法应用的关键在于低成本 O_3 的发生。生产 O_3 的原料是空气，空气需要净化与干燥，因此需要设备投资，并消耗能量； O_3 发生器中有 90%~95% 能量转化成光、声和热能，生成 O_3 标准热量是 $0.82\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，而实际上需要能量为 $18\sim 20\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。20 世纪

90年代初,美国一厂家生产每公斤 O_3 需1.3~1.80美元。表2-4给出了两个生产 O_3 装置的生产成本情况。

表 2-4 由氧气生成 6% O_3 的成本 (1984 年数据)

装置生产能力 $kg \cdot h^{-1}$	50	200
投资/万美元	740	214
操作费/美元 $\cdot kg^{-1}$ (%)		
动力	0.35 (31)	0.33 (31)
年金保险	0.35 (31)	0.29 (28)
氧气 (0.10 美元/kg)	0.27 (24)	0.27 (26)
冷却水 (0.05 美元/ m^3)	0.08 (7)	0.08 (8)
劳动费用	0.05 (4)	0.01 (1)
维修费用 (投资额的 2%)	0.04 (3)	0.03 (3)

1. 括号内数字为 O_3 产品的质量分数。

载气数量对 O_3 脱色影响也很大。随着 O_3 浓度增加及温度的提高, O_3 自动分解量在增加。老式的 O_3 发生器在低温下运行时, O_3 浓度为2%~4% (质量分数),而新式的可在 O_3 浓度为8% (质量分数)的情况下工作。压缩、干燥及净化大量的空气必然增加 O_3 生产的成本。

较新的 O_3 发生器使用载气循环技术,减少了空气的消耗量,但考虑到气体处理和净化设备等额外投资,此技术对大型 O_3 发生器系统才是经济的;而不循环的直流式空气系统对小型的 O_3 发生系统还是适宜的;直流式氧气系统对中型 O_3 发生系统也是较为有利的。

废水色度低,则脱色所需要的 O_3 量少。如果脱色后接生物处理工艺,还应进一步确定 O_3 脱色中的 O_3 最小投加量。

一些研究者发现,在紫外光照射下,利用 O_3 或 H_2O_2 处理漂白废水有相当好的效果。J. Edward Smith 用 H_2O_2 处理漂白废水,发现 H_2O_2 在480mg/L这样的低浓度下,脱色率可达80%。在这个过程中,他观察到,在紫外光照射后48h内,有色度连续减少的自动催化行为。Peter. W. Smith 在试验中,应用紫外光照射,以 O_3 及 H_2O_2 处理漂白废水,色度减少到100SCu (标准色度单位)以下,相应于每吨风干浆的废水中 AOX 由3.5kg 降到1.5kg。现已提出

ULTROX工艺, 其中包括 O_3 、 H_2O_2 与紫外光联合作用下分解破坏有机氯化物及有毒有机物。据称, 该工艺可以用于造纸废水脱色上。

用紫外光/ H_2O_2 / O_3 系统处理废水时, 涉及的是自由基链锁反应。 H_2O_2 和 O_3 都可以分解产生氢氧自由基 ($\cdot OH$), 紫外线能激活体系内存在的所有化合物 (O_3 、 H_2O_2 及一些有机物), 使有机物降解反应更容易发生。

在实验研究基础上, Turchi 等发现, 在紫外光照射及光化学活化的 TiO_2 作用下, 漂白废水可以被完全脱色甚至矿化 (降解成碳酸盐和氯化物)。Higashi 在处理二次漂白废水 (Secondary bleach effluent) 时得到同样的结果。

TiO_2 以两种矿物形式存在, 即锐钛型和金红石型 (anatase、rutile)。后者是具有光化学活性的半导体物质, 作为固体催化剂, 它能够在其表面上把光能转化成自由基 (多数情况下是 $\cdot OH$)。这个特别活泼的自由基能引发自由基链锁反应, 促使最后废水中的污染物的氧化。然而光能转化效率是很低的, 大部分能量转化成热能被损失了。因此, 这一方法费用是比较高的。

目前, 在脱色方面的光催化作用引起许多研究者的兴趣, 现在正有人探索利用太阳照射作为紫外光源来处理漂白废水。

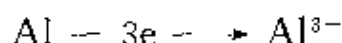
其实, TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 SnO_2 等都是半导体催化剂材料。但是 TiO_2 化学稳定性好, 耐腐蚀, 具有较宽的价带能级, 可使一些化学反应得到实现或加速。 TiO_2 无毒, 所以在脱色反应中, TiO_2 作光催化剂的研究较多。

关于 TiO_2 的催化作用, 一般认为, 当用能量高于半导体吸收阈值 (TiO_2 吸收波长阈值为 387.5nm) 的光照射半导体时, 半导体的价带电子发生带间跃迁, 即从价带 (VB) 跃迁到导带 (CB), 从而产生光电子和空穴。具有还原电位在半导体导带以下的物质可被光生电子还原; 具有氧化电位在半导体价带位置以上的物质, 可被光生空穴氧化, 完成整个氧化还原反应。

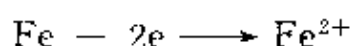
第六节 电 絮 凝 法

在电化学处理中, 通过电解作用, 使废水中的氯化物转化为氯

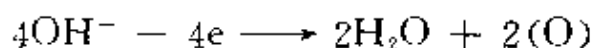
酸盐、次氯酸盐和氯气。氯气与次氯酸盐都能氧化废水中有机化合物，利用这个工艺，漂白硫酸盐浆厂废水的色度可降低 80%，而碱抽提废水色度可降低 90%。通过电絮凝作用处理制浆造纸废水已得到了广泛重视。其原理是：造纸废水中含有的有机悬浮物及胶体粒子，大部分是带负电荷。如果在电化学反应器中使用金属铝或铁作阳极，电解时，阳极上可能发生如下反应：



或



在近中性废水中， Al^{3+} 或 Fe^{2+} 水解，生成铝或铁的氢氧化物等具有混凝剂作用的物质，使废水中带负电荷的胶体物质凝聚，形成絮体。在电场作用下，在阳极发生如下反应：



初生态氧可把废水中部分有机物氧化，也易转变成氧气形成微细的气泡。在阴极上 H^+ 得到电子后，放出氢气，也是以微细气泡的形式排出。氢、氧的小气泡直径约 $10 \sim 16 \mu\text{m}$ 。前述的絮体是疏水性的，会自发地与微细小气泡黏附，形成密度小于水的气泡与絮体的黏附体，上浮到水面上，从而被分离。

此工艺称为电絮凝法。与化学絮凝法比，电解产生的絮凝剂活性高，凝聚作用强。但其缺点是铝电极上能产生氧化铝薄膜，使电压升高，而且还有许多电能消耗在不希望发生的副反应中，操作费用高，还可能形成有机氯副产物。

O. Dahi 等应用电絮凝法处理制浆造纸厂无元素氯漂白酸性废水，实验是在图 2-18 所示的装置内完成的，阳极由 0.75mm 厚的铝

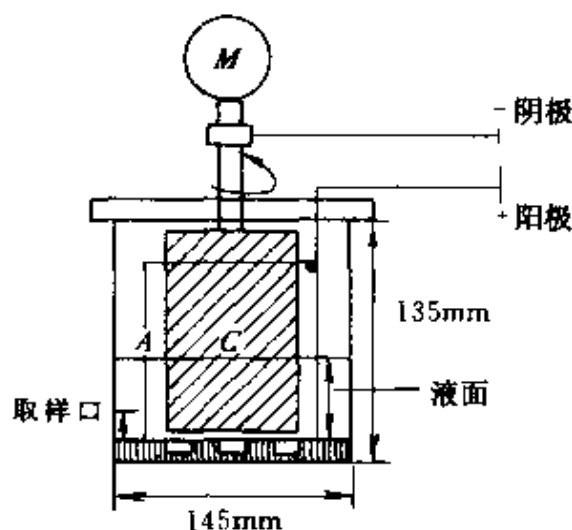


图 2 18 电絮凝法实验装置

板制成,是圆筒形的,外径为 95mm,阴极也是圆筒形的,不锈钢板制成的,直径为 75mm,两极间距为 10mm,反应器是塑料制的圆筒。

实验所用无元素氯废水是来自漂白工序 ($D_0-E-D-D$) 中 D_0 酸性段 (First chlorine dioxide stage), 废水性质如表 2-5。

表 2-5 进水水质

项 目	水样 1	水样 2	水样 3
初始 pH 值	2.2	7.0	11.0
电导/ $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$	190	310	340
$\rho(\text{总固体})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1840	2424	2468
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	874	886	869
色度/铂单位	620	670	690
$\rho(\text{甲醇})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	140	—	—
$\rho(\text{氯})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	416	376	364
$\rho(\text{钙})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	37.3	32.5	33.0
$\rho(\text{镁})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15.7	15.7	15.6
$\rho(\text{钾})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	22.8	22.8	22.8
$\rho(\text{锰})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.9	1.8	1.8
$\rho(\text{铁})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.4	0.4	0.4

实验中废水加入量为 700g,用 NaOH 调 pH 值分别为 2.2、7.0、11.0,加入 NaOH,混合 10min 后,进行反应,反应起始温度为 25℃,阴极转速为 195r/min,反应后样品经滤纸去除纤维及其他颗粒,然后分析 COD 与色度去除率。

实验表明,色度去除率为 84%~99%,COD 去除率为 36%~70%。

废水处理水温度的增加值是停留时间的函数,进料 pH=11 时,停留时间为 1h,温升最大。停留时间越长,阳极腐蚀越多。

实验证明,电絮凝法不能去除 1 价离子 (Cl^- 、 K^- 等),所以净化后水不能回用到漂白系统,否则累积后 Cl^- 浓度升高会腐蚀漂白设备。

但去除 Fe^{2+} 离子与 Mn^{2+} 离子是高效的,这与处理最后阶段 pH 值都接近 9 有关。关于 Ca 离子、Mg 离子,可能与废水中脂肪酸类

化合物反应，在气浮过程中被去除。

有色物被去除，（如前所述），可能是因为它们它们在废水中带负电，易与 Al^{3+} 或氢氧化铝复合物结合，并被浮到水面上。COD 去除率较色度去除率低，这是因为挥发性有机物（如甲醇等）不易被去除。

目前，电絮凝法成本比较高，用铁阳极代替铝，应用适宜的电流密度，可以降低成本，但是 Fe 离子在水中会影响水的回用。

综上所述，无元素氯漂白废水电絮凝法可有效去除色度及某些重金属，COD 去除一部分，但 1 价离子不可能被去除，若再增加一些净化过程去除 Cl^- 、 K^+ 等，废水可以再用。

某造纸厂废水 COD 为 1530mg/L，BOD 为 710mg/L，色度为 300（铂单位）。应用电絮凝法处理后，出水 COD 为 68mg/L，BOD 为 48mg/L，色度为 80（铂单位），操作电压为 20V，电流为 3400A，停留时间为 20min。阴极为不锈钢，两极间有搅拌，每立方米耗电 $0.3kW \cdot h$ 。

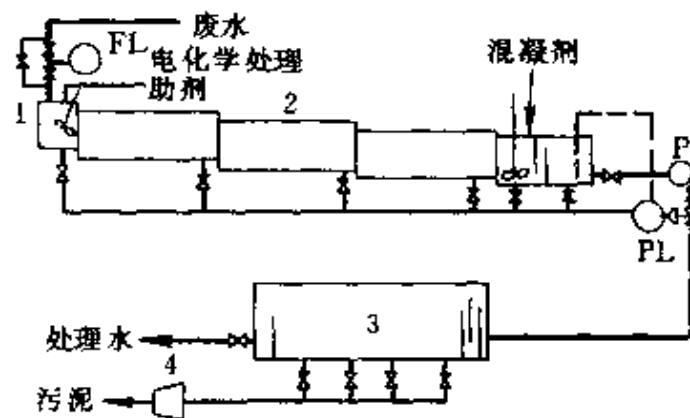


图 2-19 电化学-凝聚法流程图

1—混合槽；2—电化学处理槽；3—沉淀池；4—脱水机

电絮凝法与电化学-凝聚法不同。后者流程如图 2-19。

废水计量后，进入混合槽，中和剂和电化学处理助剂投加到混合槽内，搅拌均匀后，送到电化学处理槽。电化学处理后的水加

表 2-6 中性亚硫酸盐废水
处理方法比较

处理方法	COD 去除率/%
生物法	25~30
电化学-凝聚法	55~70
电化学 凝聚法-生物法	80~90

入混凝剂，在沉淀池内净化排放。

此法同其他方法的比较，如表 2-6。电絮凝法工艺流程简单，是一种很有开发应用前景的新工艺。

第七节 化学沉淀法

向废水中投加某些化学药剂，使之与废水中污染物发生化学反应，形成难溶于水的物质而被沉淀，使废水得到净化，这就是废水处理技术中的化学沉淀法。对漂白有色废水，常用石灰沉淀法，其实质是，使以木素为主的弱有机酸色度成分与 Ca^{2+} 生成不溶性钙盐。

在硫酸盐浆厂中一般都有化学品回收系统，这就为脱色所用石灰的回收提供了有利条件，并且在石灰窑内，由于高温氧化作用去除的有色有机物可以被氧化分解。

沉淀脱色后的石灰泥很难脱水。起初解决这一问题的方法是使用大剂量的石灰，这样有色物质在脱水沉渣中只占很小一部分。在这种过量石灰法中，所用的全部石灰都是消化石灰，与高色度小体积碱抽提废水反应，反应体系内石灰浓度为 20g/L 。其中石灰沉淀与脱水后，再用于苛化绿液。于是有色物质便溶于白液中，最终将进入碱回收炉。已脱色的废液通过碳化澄清器，其中石灰被沉淀去除，沉淀污泥进入洗涤器，最后进入石灰窑。用大量石灰法色度去除率可达 $94\%\sim 95\%$ ，这就相当于全厂废水中色度削减了约 70% 。这个方法的缺点是不能处理全厂废水，蒸煮废液量增加 15% 从而导致回收设备和化学沉淀设备的容积增大。

为了克服这些缺点，先后出现了 3 种其他石灰处理工艺。对于每个工艺，石灰浓度大约都是 1g/L ，并都在工厂里完成了试验，图 2-20 是其中一个运行历史最长的工艺流程。

造纸废水中，纤维细粒的存在可以促进色度的去除。在图 2-20 所示的初级澄清器内可去除约 60% 的石灰、大部分的有色固体及几乎所有的可沉固体；因物料沉降快，所以澄清器的设计负荷为 $4\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，大约是传统设计能力的 2 倍。初级澄清器的沉淀污泥被去

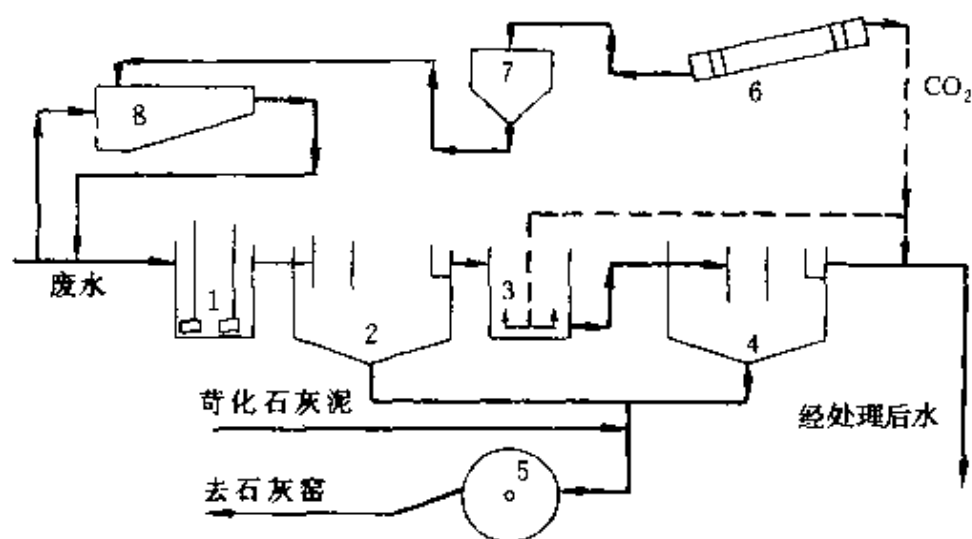


图 2-20 脱色工艺

- 1—反应器；2—初级澄清器；3—碳化器；4—澄清器；
5—真空过滤器；6—石灰窑；7—石灰仓；8—消化器

除后，经浓缩，去石灰窑内煅烧。来自此澄清器的溢流，用来自石灰窑的 CO_2 处理，使石灰成为不溶性碳酸盐，在二级澄清器内沉淀后，用泵将其打入泥浆贮罐，过滤脱水，最后在石灰窑内煅烧。

本法达到 85%~93% 色度去除率，COD 也有相当高的去除率。

此法缺点是产生泡沫，使澄清器出水中悬浮物带出量较多，所以目前小剂量石灰法正在研究中。

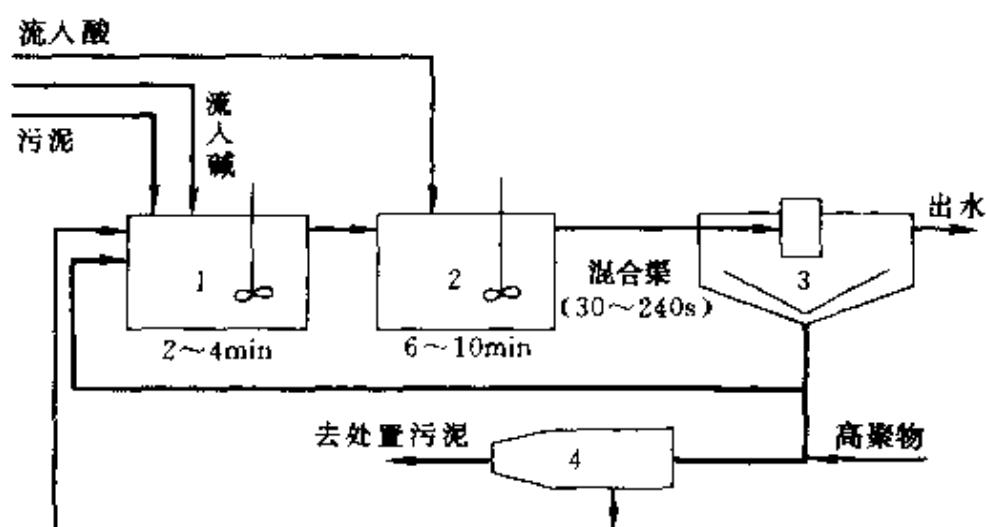


图 2-21 LRP 工艺流程

- 1—混合池；2—酸化池；3—沉淀池；4—污泥脱水池

Hynninen 提出了木素去除工艺, 或简称 LRP (Lignin removal process) 工艺。此法是将漂白废水中木素及其某些衍生物沉淀到酸化 ($\text{pH}=1.6\sim 2.1$) 的纤维污泥上, 或者沉淀在纯纤维上。其工艺流程如图 2-21 所示。

在硫酸盐浆厂及纤维板厂的 LRP 工艺试验结果表明, 废水及纤维的来源不同, 色度及总有机氯化物 (TOCl) 去除率有很大的差异。如表 2-7 所示。

表 2-7 LRP 法试验结果

废水来源	污泥来源	色度去除率 %	TOCl 去除率 %
漂白松木硫酸盐浆厂	高档纸厂	84~95	55~70
漂白松木硫酸盐浆厂	硫酸盐浆厂	32~65	36~63
漂白桦木硫酸盐浆厂	硫酸盐浆厂	21~33	30~31
纤维板厂	高档纸厂	69~83	-

实验表明, 95% 以上污泥可以回用, 而不会产生不利的影响。根据化学热磨木浆厂废水实验研究结果估计, 用 LRP 工艺的处理费用比用硫酸铝混凝工艺的处理费用节省约 25%。

第八节 黑液碱回收

一、碱回收系统简介

把硫酸盐法和烧碱法的制浆蒸煮废液 (即黑液) 从浆料中提取出来, 再经过一系列加工处理, 从而把黑液中的碱大部分回收, 再用于生产, 不断循环使用, 这一生产过程称为造纸工业碱回收。

碱法制浆过程中, 大约有 50% 的纤维原料物质溶解于蒸煮液中, 成为黑液, 黑液中的固形物中有 65% 是无机物。这些无机物的主要成分是与有机物结合的钠盐、游离的氢氧化钠、碳酸钠、硫酸钠、硫化钠, 草浆黑液中还有硅酸钠。

目前, 国内外碱法制浆厂的碱回收, 仍是传统的燃烧法。首先将提取的黑液通过蒸发浓缩, 然后送入碱回收炉燃烧, 将其中的无机物以碳酸钠和硫化钠的形式回收, 再制成水溶液, 澄清后加石灰

苛化使碳酸钠变成氢氧化钠，将生成的碳酸钙沉降分离，得到由氢氧化钠与硫化钠混合而成的蒸煮药液，也就是白液；同时回收有机物燃烧放出的热量，产生蒸汽供汽轮机发电及造纸工艺过程使用。

图 2-22 为碱回收过程各工序的流程示意。

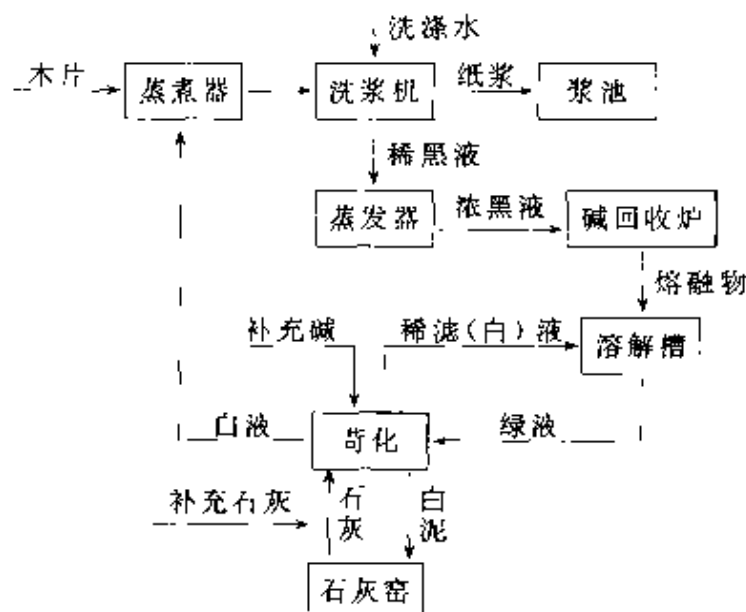


图 2-22 碱回收流程

二、碱回收的意义

碱法制浆造纸企业每天都有大量的废水排出，危害最大的是制浆黑液。一般来说生产 1t 纸浆就有 1t 有机物以及约 400kg 碱类、硫化物溶解于黑液中。由于黑液中含有大量的游离碱、硫化物和有机物，致使黑液碱性大、颜色深、臭味强、泡沫多，并大量消耗水中溶解氧。如果黑液不回收处理任其排放，既浪费资源，又污染水源，给环境和人民健康带来危害。另外，生产 1t 化学纸浆需用 300~500kg 的烧碱。随着造纸工业的发展，用碱量越来越大，而烧碱是基本化工原料，用途极为广泛，若不进行碱回收，势必因烧碱供应困难而影响发展。而且，自行回收碱的成本比外购商品碱的费用低许多，对降低成本有很大作用。

目前，我国企业已对保护和改善环境的重大意义有了认识。我国造纸工业在迅速发展的同时，也加强了对环境的保护。现在凡有碱法制浆的大型造纸厂均建有碱回收车间，并且随着工艺及设备的

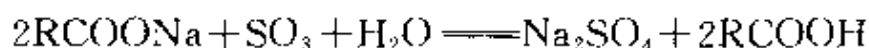
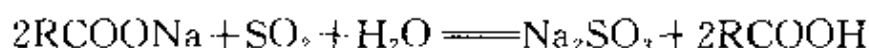
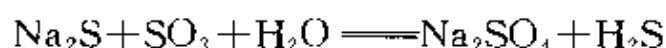
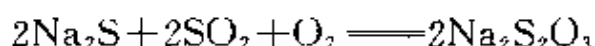
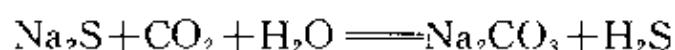
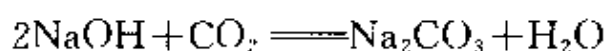
不断改善，碱回收水平也得到了不断提高。

三、黑液燃烧过程及化学反应

一定浓度和温度的浓黑液在碱回收炉内燃烧过程主要可分为 3 个阶段，即黑液的蒸发干燥阶段，黑液的热裂解及燃烧阶段，无机物的熔融及芒硝还原阶段。

(一) 黑液的蒸发干燥阶段

经过多效蒸发（有的还要经直接蒸发器）后送入碱回收炉的浓黑液仍含有 30%~50% 的水分（草浆黑液浓度大约为 50%~60%，木浆黑液浓度大约为 60%~70%），是不能直接燃烧的。因此黑液送入炉内后，还要利用燃烧产生的热蒸发黑液带人的水，使黑液干燥成含水分为 10%~15% 的黑灰，落入炉底才能进行燃烧。在黑液蒸发干燥过程中，烟气中的二氧化碳（CO₂）、二氧化硫（SO₂）、三氧化硫（SO₃）和水蒸气（H₂O）与黑液中的活性碱（NaOH 和 Na₂S）及有机酸钠盐（RCOONa）发生下列化学反应：



经过反应，全部氢氧化钠及大部分硫化钠转化成碳酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、硫代硫酸钠，放出的部分硫化氢与有机物结合的硫，也可以生成亚硫酸钠。

(二) 黑液热裂解及燃烧阶段

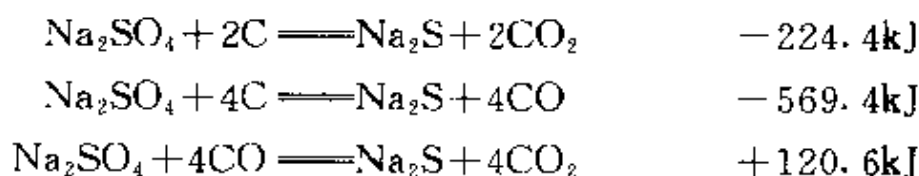
含 10%~15% 水分的黑灰落在炉底垫层上，仍处于湿润状态，随着最后一部分水分逐渐蒸发，黑灰温度迅速提高，在 400℃ 左右时，有机物的分解速度加快，其裂解产物为两部分：一部分裂解为可燃的挥发性气体。其中含有甲醇（CH₃OH）、苯酚（C₆H₅OH）、丙

酮 (CH_3COCH_3)、甲硫醇 (CH_3SH)、硫化氢 (H_2S)、低分子酸类以及结构复杂的烷基硫化物等有机物气体。这些挥发性气体可以进一步燃烧，最终生成简单的气态产物（如二氧化碳、水蒸气、二氧化硫、三氧化硫）和少量未燃烧的气体（如一氧化碳、硫化氢等）。

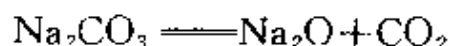
有机物燃烧受热裂解的另一部分产物，变为游离炭和钠盐类形成炉底垫层。因游离炭在垫层中存在并继续燃烧放出大量热，使垫层有很高的温度，为无机物熔融及芒硝的还原反应提供了条件。热裂解后残存在无机物中的主要是碳酸钠及硫酸钠，部分有机结合的硫和钠变为硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠。这些化合物之间的比例，取决于温度及送入的空气量。在适当的操作条件下，50%的有机结合硫在热分解时，能转化为无机硫化物得以回收。

（三）无机物的熔融及芒硝还原阶段

有机物燃烧放出的热，要保证无机物的熔融及硫酸钠（包括燃烧过程转变的及补充损失加入的）还原的需要。芒硝的还原是在还原性燃烧条件下产生的，是芒硝与炭粒和一氧化碳的反应。温度一般控制在 $950\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ 。燃烧情况及温度由一次风量控制。芒硝还原反应方程式如下：

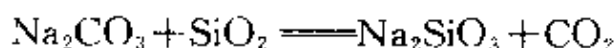


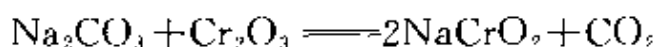
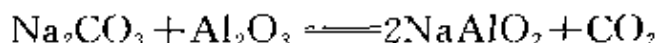
在这一阶段，碳酸钠会发生分解反应：



氧化钠在炉内的高温条件下，极易挥发造成升华飞失。这些飞失的钠化合物随烟气进入锅炉，在炉膛中或锅炉换热面处，因与烟气中 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 O_2 生成相应的盐类沉积在受热面上，进行吹灰后可以回收。

一般认为硫酸盐法制浆黑液碱回收的熔融物的熔点温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，而实际流出的熔融物温度要高一点，约为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。在此高温下，碱熔融物还会与炉衬发生下列化学反应：





因此，从碱回收炉中流出的熔融物含有少量的硅酸、铝酸、铬酸的钠盐，也含有 NaCl 、 CaCO_3 、 CaSiO_3 以及 2 价和 3 价铁盐。当熔融物溶解时，这些杂质大部分成为沉淀物，因 2 价铁盐的存在使溶液呈绿色，故熔融物溶液称为绿液。向绿液中加入石灰苛化，制成蒸煮所需的白液。

可见，黑液碱回收中，消除了蒸煮废液中的有机污染物，回收了其中的无机化学物质，对解决制浆造纸废水污染有重要作用。本书第七章中将介绍 2 个黑液碱回收的工程实例。

第九节 吸 附 法

现代化制浆厂由于蒸煮废液已充分回收利用，因此排放废水中的漂白废水已成为主要污染源。漂白废水不但含有较高的 BOD 和 COD，而且更突出的是其色度（尤其是碱处理段废水）和氯酚类的毒性，解决漂白废水污染是当前制浆造纸工业减少污染的一个重要方面。除了实行清洁生产，改革工艺等途径以外，国外针对漂白废水的其他处理途径也进行了大量的探索，提出了多种物理化学处理法，其中包括吸附法。此法对生化处理后的制浆造纸废水的深度处理有广泛的应用前景。

水处理技术中的吸附法就是利用多孔性的固体物质，使水中一种或多种物质被吸附在固体表面上。它用于除嗅、除有机物、胶体、微生物及余氯等。具有吸附能力的多孔性固体物质称为吸附剂，而水中被吸附的物质则称为吸附质（或溶质）。吸附法的特点是：处理效果好、吸附剂可以再生。

一、吸附过程原理

吸附是一种表面现象，吸附过程能否发生与此过程中表面张力、表面能的变化有关。吸附与界面张力的关系可由 Gibbs 方程表示：

$$a = -(C/RT) \cdot (dr/dr) \quad (2-9-1)$$

式中 C ——溶质在溶液相主体中的浓度；

a ——吸附剂表面上比溶液主体所超过的溶质浓度；

r ——表面张力；

R ——气体常数；

T ——绝对温度。

显然，如果 $a > 0$ ，则 dr/dC 必小于 0，即吸附质在吸附剂表面上浓集，使界面张力变小的过程才能自发进行。

也可以说吸附作用由两方面因素促成，其一是溶剂（水）对憎水溶质的排斥作用，其二是固体对溶质的亲合吸附作用。在水处理中，吸附往往是由这两方面因素综合作用的结果。

由吸附质与吸附剂之间的范德华力所决定的吸附称为物理吸附，其特点在于没有选择性，吸附质并不固定在吸附剂表面的专门格点上，即在界面范围内可自由移动。吸附速度较快。

由化学键力所决定的吸附称为化学吸附，化学吸附具有选择性，此时吸附质由于某种化学键使之牢固地附着于吸附剂表面上而不能自由移动，吸附速度较慢。

吸附质的离子由于静电引力作用聚集在吸附剂表面的带电点上，称为交换吸附，离子交换属此范畴。

在水处理中几种吸附作用往往是同时存在的。一般温度低时发生物理吸附，温度升高时发生化学吸附。

吸附剂的吸附效果用平衡吸附量和吸附速率两个指标衡量。吸附量决定了再生周期的长短，从而影响吸附剂的再生费用及其再生消耗量；吸附速率决定着被处理水和吸附剂接触时间的长短，从而影响到吸附设备容积的大小。

平衡吸附容量用吸附等温线描述。4 种可能的等温吸附线

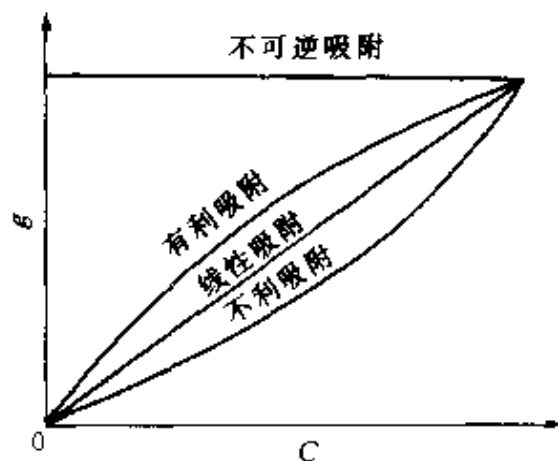


图 2 23 吸附等温线

如图 2-23 所示。其特点分别是：

不可逆吸附 $\frac{dq}{dC} = 0$;

有利吸附 $\frac{d^2q}{d^2C} < 0$;

线性吸附 $\frac{d^2q}{d^2C} = 0$;

不利吸附 $\frac{d^2q}{d^2C} > 0$ 。

式中 q ——吸附剂的吸附量；

C ——溶液中吸附质浓度。

平衡吸附量也可以用吸附等温式描述。在水处理中常用的是 Freundlich 吸附等温式，即：

$$q = X/m = kC^n \quad (2-9-2)$$

式中 q ——吸附剂的平衡吸附量，mg/g；

X ——被吸附溶质的质量，mg；

m ——吸附剂质量，g；

C ——溶质的平衡浓度，mg/L；

k 、 n ——常数。

对式 (2-9-2) 两边取对数，则：

$$\lg q = n \lg C + \lg K \quad (2-9-3)$$

可根据实验用下式计算 q ：

$$q = V(C_0 - C)/m \quad (2-9-4)$$

式中 V ——废水体积，L；

C_0 ——废水初始浓度，mg/L；

C ——吸附平衡时废水浓度，mg/L；

m ——吸附剂质量，g。

由实验得到的 q 与 C 的数据按式 (2-9-3) 处理后，可得到 n 与 k 。有时也可用 Langmuir 吸附等温式反映 q 与 C 的关系，即：

$$q = abC/(1 + aC) \quad (2-9-5)$$

式中 a 、 b ——常数。

吸附速率，是指单位质量的吸附剂在单位时间内所吸附的吸附

质的量。基于扩散理论,已建立了许多不同形式的吸附速率方程,但是由于吸附质与吸附剂的多样性及影响吸附速率因素的复杂性,最好还是通过试验来确定吸附速率。

取含某有机物质质量为 X_i mg 的 1L 水样,加吸附剂 1g,在试验过程中不断测定水样中的残余物量 X 随时间 t 的变化,达到平衡浓度 X_c 为止。

在时刻 t ,水样中有机物的减少速率与在时刻 t 吸附剂吸附有机物的速率相等,即

$$-dX/dt = k_a(X - X_c) \times 1/\rho \quad (2-9-6)$$

式中 ρ ——吸附剂的视密

度;

$X - X_c$ ——吸附推动力;

k_a ——容积传质系数。

对上式积分得:

$$\lg[(X_i - X_c)/(X - X_c)]$$

$$= (k_a/2.303)/(t/\rho)$$

(2-9-7)

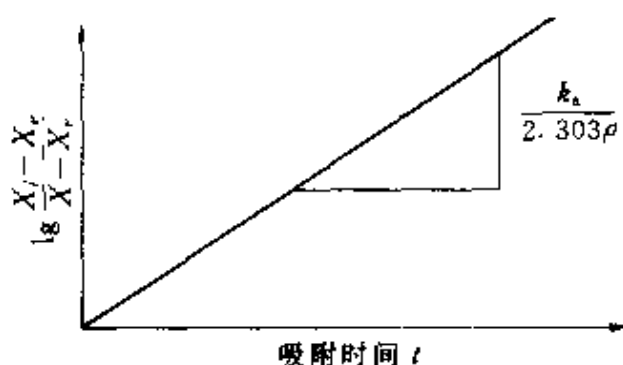


图 2-24 求活性炭的 k_a 值

由试验数据可绘出如图

2-24 所示的直线,由直线斜率可求出 k_a 值。

二、影响吸附的因素

(一) 影响吸附速率的因素

在一般情况下,吸附的开始阶段往往由液膜内的迁移速率起决定作用,而在终了阶段则由颗粒内的扩散速率起决定作用。液膜内的迁移速率与液膜两边的浓度差及膜表面积成正比,因而也就与溶液浓度成正比,与吸附剂颗粒粒径成反比。另外,提高流速,加强对吸附体系的搅动都可使液膜变薄,有利于加快迁移速率。颗粒内的扩散速率与吸附剂孔隙大小、构造以及吸附质分子大小有关。

此外,吸附剂孔径越小,内扩散阻力越大,尤其是制浆造纸废水中,含有分子量较大的木素衍生物,吸附剂的孔内扩散速率将是较小的,因此吸附速率往往是由内扩散的速率大小决定的。

当然，吸附速率大小也与吸附质与吸附剂的其他性质有关。

(二) 影响平衡吸附量的因素

1. 吸附剂的性质

吸附剂比表面、孔径分布及表面化学性质是影响平衡吸附量的重要因素。表 2-8 是一个典型的活性炭孔隙分布特性。

表 2-8 活性炭孔隙分布

孔隙种类	平均孔径 nm	孔隙容量 ml · g ⁻¹	表面积占总表面的比例 %
大孔	100~10000	0.2~0.5	1
过渡孔	10~100	0.02~0.1	<5
微孔	1~10	0.15~0.9	>95

细孔提供的表面积最大，对小分子有机物的吸附量有决定性影响。但大孔是内扩散通道，对大分子污染物的吸附量影响很大，此时有机物的吸附主要是靠过渡孔完成。所以比表面积或孔隙容量可表示一种吸附剂的潜在吸附能力，而不同孔径的表面积或孔隙率的分布以及吸附质分子大小的分布对吸附能力都有很大的影响。因此要根据吸附质的直径与吸附剂的孔分布情况选择恰当的吸附剂。

活性炭本身是非极性的。但在活性炭制造过程中，在炭的微晶边缘会形成含氧基团，即所谓表面氧化物。水解时能放出 H⁺ 的表面氧化物称为酸性氧化物；水解时能放出 OH⁻ 的表面氧化物称为碱性氧化物。表面氧化物水解后，活性表面上局部带有电荷，具有了微弱的极性。随着这些表面氧化物的增加，极性也有增加的趋势。带负电荷的炭，在液体中呈现出非常弱的酸性，当在碱性条件下，由于 H⁺ 的游离得到加强，使炭本体带负电性也强，所以活性炭在碱性条件下，对带负电荷的有机物吸附能力较差；而在酸性条件下则相反。由此可见，适当调节 pH 值，对含表面氧化物的炭吸附作用是会有影响的。

不同种类的吸附剂，吸附能力不同。目前在水处理中，大孔吸附树脂的使用相当广泛。

大孔吸附树脂是有机高分子合成物质，它是一种不溶于水的直径为 1mm 左右的球状大孔吸附剂。它能发生吸附-解吸作用，孔隙半径为 5nm 或以上，比表面为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。大孔树脂既具有类似活性炭的吸附能力，又具有比离子交换剂更易再生的特点，它吸附有机大分子能力强，再生简便，稳定性高，机械强度好。

吸附树脂可分为非极性、中极性、极性、强极性 4 种类型。

Ameberlite XAD 8 对硫酸盐漂白废水中有色物质有很高的吸附量。但也有的人孔树脂的吸附量较低。苯乙烯型大孔树脂 NKA 与 ZJ-15 型活性炭吸附含苯酚废水 (25°C) 的平衡数据如表 2-9 与表 2-10 所示。

表 2-9 NKA 吸附苯酚的平衡数据

平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	516.9	172.9	370.2	316.2
平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	29.92	26.62	21.37	17.95

表 2-10 活性炭吸附苯酚的平衡数据

平衡浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1225.5	949.8	753.4	570	492.1
平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	161.1	149.5	132.3	122.2	111.9

比较表 2-9 和表 2-10 可以看到，活性炭上，在平衡浓度为 492.1mg/L 时，苯酚的平衡吸附量为 111.9mg/g ，而在 NKA 上，平衡浓度为 516.9mg/L 时，平衡吸附量仅为 29.92mg/g 。显然，活性炭吸附苯酚的能力远大于 NKA。但前者具有再生容易等诸多优点，而往往被人们所看中。

2. 吸附质的性质

吸附质的性质，即水处理过程中污染物的性质，包括溶解度、分子极性与分子量大小等是影响平衡吸附量的重要因素。

表 2-11 是制浆造纸废水中常见的 3 种污染物：苯酚、间甲酚及对氯酚在大孔树脂 NKA 上的吸附实验数据 (25°C)。

表 2-11 污染物的性质对吸附量的影响

苯 酚		间甲酚		对氯酚	
$q_i/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$C_i/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$q_i/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$C_i/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$q_i/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$C_i/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
29.92	516.9	28.47	134.6	52.28	202.4
26.62	472.9	21.36	97.2	45.47	181.3
21.37	370.2	12.7	41.3	36.26	157.8
17.95	316.2	8.76	26.3	18.78	50.2
14.42	251.2	6.13	16.4	14.25	28.9
11.18	178.8	4.68	11.4	10.61	20.4
8.79	118.3	3.96	10.5	6.12	8.2

注: q 为平衡吸附量; C 为平衡浓度。

由表 2-11 数据得到的 Freundlich 吸附等温式为:

$$q = 0.128C^{0.866} \quad (\text{苯酚}) \quad (2-9-8)$$

$$q = 0.755C^{0.250} \quad (\text{间甲酚}) \quad (2-9-9)$$

$$q = 0.1560C^{0.642} \quad (\text{对氯酚}) \quad (2-9-10)$$

表 2-11 数据及上列吸附等温式都表明,在相同的液相平衡浓度下,苯酚、间甲酚与对氯酚的平衡吸附量依次增加,相应的 Freundlich 等温式中的 k 值依次增大,而 n 值依次减小。

3 种酚类化合物在非极性吸附剂 NKA 上的吸附效果不同,这与它们的溶解度或分子极性不同相一致的,也就是与它们在正辛醇/水体系中分配系数 P_{oct} 值不同相一致的,对于苯酚, $P_{\text{oct}} = 10^{1.46}$,而对氯酚的 3 种异构体 P_{oct} 都大于 10^2 ; 间甲酚的相对分子质量 (201) 小于对氯酚的相对分子质量 (220), 故前者的吸附效果不及后者是符合 Trabe 规则的。

3. 环境因素

pH 值对吸附量的影响研究表明,活性炭及许多大孔树脂从水中吸附有机物时,其吸附量都随 pH 值的下降而增加。25℃ 时,大孔树脂 XH-1 型吸附苯酚的实验结果如表 2-12 所示。

在 23℃ 下,大孔树脂 DA-201 型吸附苯酚的结果如表 2-13 所示。

表 2-12 与表 2-13 中, q 与 C 分别表示平衡吸附量 (mg/g) 与平衡浓度 (mg/L), 由表中吸附等温式的 k 与 n 值随 pH 值变化规律可见, 在水处理中, 污染物浓度较低的情况下, pH 值越低, 吸附效果越好。一般活性炭从水中吸附有机物时, 也遵循这一规律。

关于温度对吸附的影响, 通常是温度高时吸附量减少。表 2-14 中, 23℃ 与 35℃ 时的 DA-201 大孔树脂吸附苯酚的吸附常数也表明了这一点。

表 2-12 不同 pH 值
下的吸附等温式

pH 值	吸附等温式
7	$q = 0.93C^{0.77}$
4	$q = 3.2C^{0.54}$

表 2-13 不同 pH 值
下的吸附等温式

pH 值	吸附等温式
6.0	$q = 0.959C^{0.40}$
9.0	$q = 0.335C^{0.52}$
12.0	$q = 3.00 \times 10^{-4}C^{1.9}$

表 2-14 不同温度下的
吸附等温式 (pH=6)

温度 /℃	吸附等温式
23	$q = 0.959C^{0.40}$
35	$q = 7.2 \times 10^{-2}C^{0.71}$

废水中有多种污染物时, 在吸附过程中, 有的可能互相诱发吸附, 有的可能独立的吸附, 有的可能互相干扰。第一种情况发生在污染物之间存在有某一特定反应, 产生诱发吸附作用。第二种情况, 是由于不同污染物在吸附剂上吸附位不同, 吸附过程中互不影响。第三种情况较多见, 比如, 在造纸废水中含有各种不同的木素衍生物, 分子结构相似, 对吸附剂的亲和力相近, 因此可能出现竞争吸附的现象。

三、竞争吸附

对于多组分污染物废水, 用吸附法处理, 当吸附达到平衡时, 液相中残留污染物的浓度仍是需要关心的问题。如果这些污染物在吸附剂表面上是竞争吸附, 可以按 IAS (Ideal Adsorption Solution) 模型预测平衡后的各污染物的浓度。预测方法如下所述。

现以含有 3 种污染物的废水为例, 这 3 组分废水用吸附法处理, 平衡时, 组分 1、2 及 3 的平衡吸附量 (mmol/g) 分别为 q_{m1} 、 q_{m2} 及 q_{m3} , 相应的液相平衡浓度 (mmol/L) 分别为 C_{m1} 、 C_{m2} 及 C_{m3} 。按 IAS 模型, 应有:

$$C_{m1} = C_1^0(\pi) y_1 \quad (2-9-11)$$

$$C_{m2} = C_2^0(\pi) y_2 \quad (2-9-12)$$

$$C_{m3} = C_3^0(\pi) y_3 \quad (2-9-13)$$

$$y_1 = q_{m1}/q_T \quad (2-9-14)$$

$$y_2 = q_{m2}/q_T \quad (2-9-15)$$

$$y_3 = q_{m3}/q_T \quad (2-9-16)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1 \quad (2-9-17)$$

式中, q_T 为 3 组分系统的总平衡吸附量 (mmol/g), 即 $q_T = q_{m1} + q_{m2} + q_{m3}$; y_1 、 y_2 及 y_3 分别为 3 组分的平衡吸附量占总吸附量的分数, π 为这 3 组分吸附系统总吸附量为 q_T 时的铺展压 (spread pressure), $C_1^0(\pi)$ 、 $C_2^0(\pi)$ 和 $C_3^0(\pi)$ 则分别表示这 3 种物质的单组分吸附系统在与 3 组分系统相同的吸附条件下且铺展压也为 π 时的液相平衡浓度 (mmol/L)。以下简写成 C_1 、 C_2 及 C_3 , 相应地, $q_1(\pi)$ 、 $q_2(\pi)$ 及 $q_3(\pi)$ 分别表示上述 3 种物质的平衡吸附量 (mmol/g), 以下简写成 q_1 、 q_2 及 q_3 , 认为在单溶质吸附系统中, 它们的平衡分布都遵循 Freundlich 吸附等温式, 因此有:

$$q_1 = k_1 C_1^{n_1} \quad (2-9-18)$$

$$q_2 = k_2 C_2^{n_2} \quad (2-9-19)$$

$$q_3 = k_3 C_3^{n_3} \quad (2-9-20)$$

式中 k_1 、 n_1 ——组分 1 在单一吸附系统中的吸附等温常数;

k_2 、 n_2 ——组分 2 在单一吸附系统中的吸附等温常数;

k_3 、 n_3 ——组分 3 在单一吸附系统中的吸附等温常数。

由 Gibbs 吸附定义, 并认为吸附剂是热力学惰性的, 则不难推导出:

$$q_1/n_1 = q_2/n_2 = q_3/n_3 \quad (2-9-21)$$

在铺展压为 π 时, 3 组分吸附系统中, 吸附 1mmol 混合组分所占的吸附表面积分数为 $1/q_T$; 单组分吸附系统中, 吸附 1mmol 组分 1、组分 2 和组分 3 所占的吸附表面积分数分别为 $1/q_1$ 、 $1/q_2$ 及 $1/q_3$, 由 IAS 模型应有:

$$1/q_T = y_1/q_1 = y_2/q_2 = y_3/q_3 \quad (2-9-22)$$

在三组分吸附系统中, 吸附平衡时, 对每一组分作物料衡算, 则可以得到:

$$q_{m1} = (C_{01} - C_{m1})/D \quad (2-9-23)$$

$$q_{m2} = (C_{02} - C_{m2})/D \quad (2-9-24)$$

$$q_{m3} = (C_{03} - C_{m3})/D \quad (2-9-25)$$

式中, D 为相对每 1L 溶液所加吸附剂量 (g/L), 其他各量同上。

设 C_1 、 C_2 、 C_3 、 y_1 、 y_2 、 y_3 及 q_T 分别为 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及 X_7 , 代入式 (2-9-11)~(2-9-25) 并整理, 则可得到含有 7 个未知量的 7 个方程:

$$\begin{aligned} X_1 + X_5 + X_6 - 1 &= 0 \\ DX_1X_7 + X_1X_4 - C_{01} &= 0 \\ DX_5X_7 + X_2X_5 - C_{02} &= 0 \\ DX_6X_7 + X_3X_6 - C_{03} &= 0 \\ k_1n_2X_1^{n_1} - k_2n_1X_2^{n_2} &= 0 \\ k_2n_3X_2^{n_2} - k_3n_2X_3^{n_3} &= 0 \\ \frac{X_4}{k_1X_1^{n_1}} + \frac{X_5}{k_2X_2^{n_2}} + \frac{X_6}{k_3X_3^{n_3}} - \frac{1}{X_7} &= 0 \end{aligned}$$

用牛顿法解此非线性方程组, 由计算机算出某一个 D 值下的 $X_1 \sim X_7$ 值, 再将它们代回到式 (2-9-11)~式 (2-9-25) 中, 即可得到该 D 值下的 3 组分吸附系统的平衡数据, 即 C_{m1} 、 C_{m2} 、 C_{m3} 、 q_{m1} 、 q_{m2} 及 q_{m3} 。

应用 IAS 模型预测在制浆造纸废水深度处理时常见的 3 种污染物苯酚、间甲酚及对氯酚的吸附平衡数据, 列于表 2-15 中, 通过实验测得的 3 组分的平衡数据也列于此表内。

为了便于比较平衡数据的预测值与实测值, 又将表 2-15 数据绘于图 2-25 中。(图中, 曲线代表预测值, 点代表实测值。)

由图 2-25 可见, D 值较低时, 平衡吸附量的实测值与预测值相差较大; D 值较高时, 实测点几乎都落在预测曲线上, 或十分靠近它。这说明, D 值较高, 则平衡液相浓度较低, NKA 上吸附量较小,

表 2-15 3 组分吸附实验及 IASM 预测值

$D/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		2.250	3.896	8.052	14.256	20.650	28.746	39.812
实验 结果	苯酚 C_{m1}	1.668	1.607	1.467	1.258	1.062	0.817	0.555
	$C_{m1} = 1.759 q_{m1} \times 10^2$	4.489	4.158	3.751	3.584	3.423	3.312	3.046
	间甲酚 C_{m2}	1.249	1.010	0.744	0.433	0.298	0.208	0.107
	$C_{m2} = 1.608 q_{m2} \times 10^2$	19.156	16.427	11.624	8.747	6.692	5.121	3.951
	对氯酚 C_{m3}	1.337	0.976	0.636	0.334	0.241	0.136	0.071
	$C_{m3} = 1.927 q_{m3} \times 10^2$	27.510	24.411	16.027	11.171	8.105	6.242	4.662
IASM 预测	苯酚 C_{m1}	1.624	1.526	1.341	1.072	0.891	0.727	0.573
	$q_{m1} \times 10^2$	6.420	6.197	5.634	4.880	4.247	3.623	3.015
	间甲酚 C_{m2}	1.223	0.998	0.653	0.407	0.282	0.197	0.135
	$q_{m2} \times 10^2$	20.550	17.630	12.814	8.965	6.794	5.177	3.913
	对氯酚 C_{m3}	1.315	1.026	0.606	0.336	0.214	0.137	0.087
	$q_{m3} \times 10^2$	27.230	23.160	16.419	11.166	8.300	6.228	4.648

注：表中 C_{m1} 、 C_{m2} 、 C_{m3} 的单位为 mmol/L ； q_{m1} 、 q_{m2} 、 q_{m3} 的单位为 mmol/g ； C_{01} 、 C_{02} 、 C_{03} 的单位为 mmol/L 。表中 D 值为湿重。

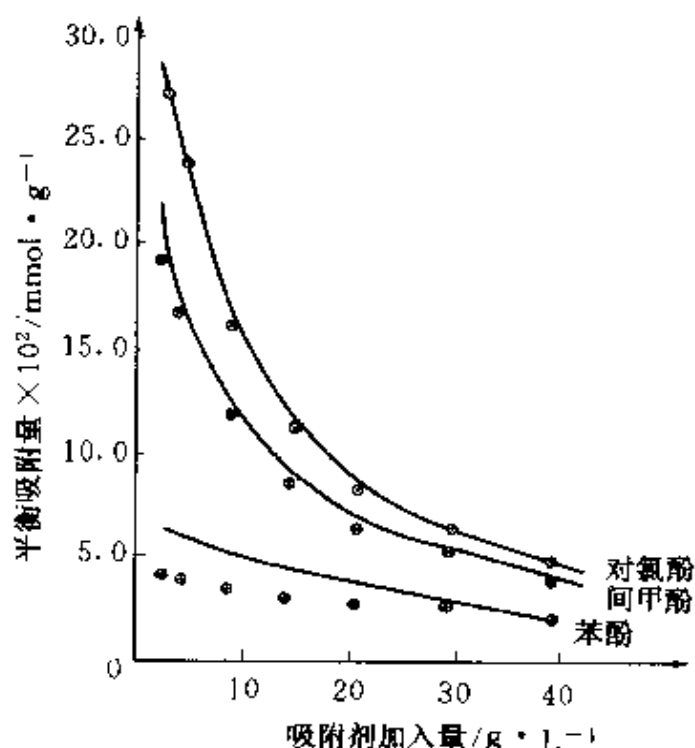


图 2-25 平衡吸附量与 NKA 用量的关系

3 溶质分子间相互作用对吸附量的影响可以忽略，所以，IAS 模型能很好地反映吸附平衡关系。 D 值较低时，这种影响不可忽略了，因为 NKA 上吸附量大了，可能一种化合物分子对另两种化合物分子有排斥作用，使它们难以在 NKA 表面上附着，而 IAS 模型没有考虑这因素，致使预测误差较大。

四、有效扩散系数

在制浆造纸废水的三

级处理中，要去除的污染物在吸附剂的粒内扩散往往是吸附速率的决定步骤，因而粒内有效扩散系数是计算传质系数的重要参数。下面首先介绍有效扩散系数的定义，然后讨论有效系数的测定方法。

在外扩散的影响被消除的吸附体系内，吸附的速率是由内扩散速率决定的情况下，讨论一个被视为球形的吸附剂颗粒内的非稳态传质。首先考虑距球心为 r 与 $r+dr$ 之间的 dr 厚度的球壳内的物料平衡，即：

$$Q_1 = Q_2 - Q_3 \quad (2-9-26)$$

式中 Q_1 ——壳内污染物的蓄积速率，显然有：

$$Q_1 = 4\pi r^2 dr \left(\epsilon_s \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (2-9-27)$$

ϵ_s 与 ρ_s 分别为炭粒孔隙率及其密度； $\partial C/\partial t$ 及 $\partial q/\partial t$ 分别为壳内孔隙中污染物浓度随时间的变化率及吸附量随时间的变化率； Q_2 为污染物向壳内扩散速率，因此有：

$$Q_2 = [4\pi(r+dr)^2] \cdot \left[D_p \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r+dr} + \rho_s D_s \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r+dr} \right] \quad (2-9-28)$$

D_p 与 D_s 分别为孔扩散与孔壁表面扩散系数； $(\partial C/\partial r)_{r+dr}$ 与 $(\partial q/\partial r)_{r+dr}$ 分别为壳外表面 $r+dr$ 处沿半径向球心方向上孔内污染物浓度梯度与吸附量梯度； Q_3 为污染物向壳外扩散速率，于是有：

$$Q_3 = 4\pi r^2 \left[D_p \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_r + \rho_s D_s \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_r \right] \quad (2-9-29)$$

其中两个偏微分项物理含意与式 (2-9-28) 中相应项的含意同，只是下标 r 表明它们是在表面 r 处的梯度量。将式 (2-9-27)、式 (2-9-28) 及式 (2-9-29) 代入式 (2-9-26) 中， $dr \rightarrow 0$ ，并注意到，通常 $\epsilon_s \ll \partial q/\partial C$ ， $\partial q/\partial C$ 近似为常数，并且：

$$\frac{\partial q}{\partial r} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}$$

$$\text{便可得到: } \frac{\partial q}{\partial t} = \left[\frac{D_p}{(\partial q/\partial C)\rho_s} + D_s \right] \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2-9-30)$$

其中， $\frac{D_p}{(\partial q/\partial C)\rho_s} + D_s = D'$ ， D' 即是有效扩散系数，根据不同

边界条件, 式 (2-9-30) 可以有不同形式的解析解, 进而由平衡接近率 $F(t)$ 与吸附时间 t 的实验数据确定 D' , 然而, 由于非稳态扩散传质与非稳态热传导过程相似, 可以利用 Paterson 的热传导近似公式, 较为方便地确定式 (2-9-30) 中的 D' , 即:

$$u' = \frac{1}{\alpha - \beta} \{ \alpha \exp(\alpha^2 \tau) [1 + \operatorname{erf}(\alpha \sqrt{\tau})] - \beta \exp(\beta^2 \tau) [1 + \operatorname{erf}(\beta \sqrt{\tau})] \} \quad (2-9-31)$$

其中:

$$u' = 1 - \frac{\omega}{\omega + 1} F(t) \quad (2-9-32)$$

ω 由下式计算:

$$\omega = w \cdot k \frac{C_0^n - C_{\infty}^n}{C_0 - C_{\infty}} \quad (2-9-33)$$

式 (2-9-31) 中, $\tau = D' t / r_0^2$, r_0 为吸附剂的平均颗粒半径, α 与 β 是方程 $X^2 + 3\omega X - 3\omega = 0$ 的 2 个根; ω 由式 (2-9-33) 计算; 式 (2-9-32) 中, $F(t)$ 为平衡接近率, 即吸附历时 t , 吸附量为 q_t , 吸附平衡时吸附量为 q_{∞} , 则 $F(t) = q_t / q_{\infty}$; (2-9-33) 式中, w 为 1L 废水中所加吸附剂的克数 (g/L), C_0 与 C_{∞} 分别为废水初浓度与平衡浓度, k 与 n 是废水中污染物在所研究的吸附剂上的 Freundlich 吸附常数 (其求法本节前已述及)。综上所述, 由实验研究得到的 ω 及 $F(t)$, 解出 u' 及 α 、 β , 将 u' 及 α 、 β 代入式 (2-9-31), 即可解出 τ , 进而即可求得 D' 。

下面介绍一个确定 D' 的实例。用 ZJ-15 型活性炭吸附废水中的苯酚。在 25℃ 下, pH=6.5 及 pH=8.5 的含酚废水的吸附平衡数据如表 2-16 所示。

表 2-16 pH 值为 6.5 与 8.5 时的平衡数据

pH 值	6.5					8.5				
平衡浓度 $C/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1225.5	949.8	753.1	570.3	429.1	1218.9	969.6	768.9	599.0	471.0
平衡吸附量 $q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	161.1	119.5	132.3	122.2	111.9	141.5	133.1	122.2	112.9	103.1

将表 2-16 中数据 q 与 C 值按 $\lg q = \lg k + n \lg C$ 的关系作线性回归, 可以由回归直线的截距与截率分别算出 k 与 n , 在 $\text{pH}=6.5$ 时, $k=13.25$, $n=0.35$; 在 $\text{pH}=8.5$ 时, $k=14.14$, $n=0.33$, 上述回归计算中相关系数都在 0.99 以上, 可见, 本研究条件下吸附等温式可一般地为 $q=kC^n$ 。

在 25℃ 下, $\text{pH}=6.5$ 及 $\text{pH}=8.5$ 的含酚废水中, 加入 2J-15 活性炭, $w_1=0.5000\text{g/L}$, 根据吸附实验数据得到的计算结果如表 2-17 所示。

表 2-17 平衡接近率的计算结果

pH 值	6.5					
吸附时间 t/min	0	10.21	20.67	39.92	60.27	121.08
液相浓度 $C_1/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1547.6	1071.7	964.1	892.1	883.8	864.8 ^①
吸附量 $q_t/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0	87.7	110.4	124.7	126.0	130.2 ^②
平衡接近率 $F(t)$	0	0.674	0.848	0.958	0.968	1.00
pH 值	8.5					
吸附时间 t/min	0	10.13	19.28	40.53	60.52	125.0
液相浓度 $C_1/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1456.1	1056.7	1017.1	923.3	888.0	818.1 ^①
吸附量 $q_t/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0	79.8	87.8	106.5	113.6	127.6 ^②
平衡接近率 $F(t)$	0	0.625	0.688	0.835	0.890	1.00

①指 C_1 ; ②指 q_t 。

根据式 (2-9-33), 可以得到, $\text{pH}=6.5$ 与 $\text{pH}=8.5$ 时的 ω 分别为 0.235 与 0.209, $\text{pH}=6.5$ 时, $\alpha=6.5$, $\beta=-1.265$; $\text{pH}=8.5$ 时, $\alpha=0.539$, $\beta=-1.169$ 。 $\tau=19t/r_0^2$, r_0 为活性炭平均粒径, 本研究中 $r_0=0.035\text{cm}$ 。

再应用表 2-17 中的 $F(t)$, 计算出不同时刻 t 的 u' 值, 再解超越方程 (2-9-31), 则可得到相应的 τ 值, 计算程序略。结果见表 2-18。

将不同 pH 值下的 τ 与 t 作线性回归, 回归直线的斜率即为 D'_t/r_0 , 由此可计算出 D'_t , $\text{pH}=6.5$ 时, $D'_t=7.33 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$, $\text{pH}=8.5$ 时, $D'_t=4.92 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ 。

对于一般工业废水, 以 COD 表示有机物的浓度, 采用前述相同的实验方法及数据处理程序, 也可以得到其有效扩散系数 D'_t 。

表 2-18 u' 及 τ 值

pH 值	6.5					
吸附时间 t/min	10.21	20.67	30.93	39.92	60.27	121.08
u'	0.872	0.839	0.836	0.818	0.816	—
τ	0.048	0.168	0.119	0.209	0.229	—
pH 值	8.5					
吸附时间 t/min	10.43	19.28	30.20	40.53	60.52	125.0
u'	0.892	0.881	0.865	0.855	0.846	—
τ	0.039	0.056	0.088	0.116	0.157	—

五、吸附操作方式及设备

在吸附操作之前，通常废水应先经过预处理去除其中悬浮物及油类等杂物，以免堵塞吸附剂的孔隙。

在废水处理中，吸附操作可以分为静态吸附和动态吸附两种。

(1) 静态吸附操作（间歇式操作） 将一定量的吸附剂投加到要处理的水中，经过一定时间的混合与搅拌，使吸附达到平衡，然后通过沉降和过滤使废水与炭分离。当处理规模较小时，适合用静态吸附操作方式。

(2) 动态吸附操作 水是连续流动的，而吸附剂则可以是固定的，也可以是流动的。前一种情况出现在固定层吸附装置中，后一种情况出现在移动床与流化床吸附装置中。

固定层吸附装置根据水流方向又可分为升流式和降流式两种，后者出水水质好，但吸附层的水头损失较大，特别是预处理不好的废水，含悬浮物较多，为防止悬浮物堵塞吸附层，需定期反冲洗，有时还可设表面冲洗设备。升流式固定层吸附装置在水头损失增大时，可适当提高进水流速，使填充层稍有膨胀（以控制上下层不相互混和为度）而达到自清的目的。图 2-26 是降流式固定床吸附设备的构造示意图。升流式吸附塔的构造亦基本相同。

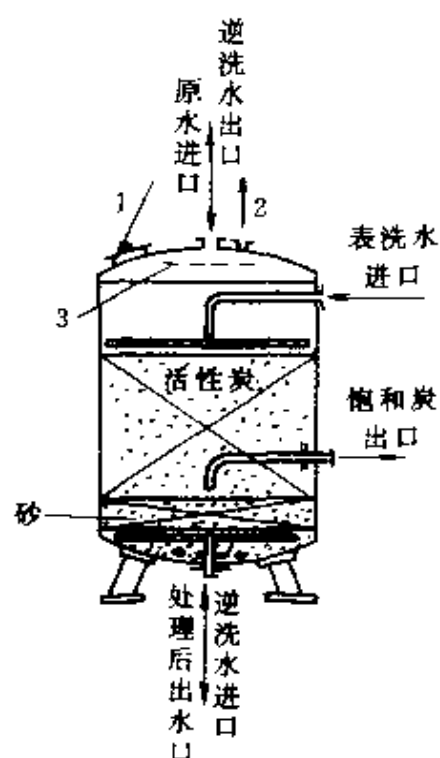


图 2-26 固定床吸附塔的
构造示意图

- 1—检查孔；2—空气阀；
3—整流板

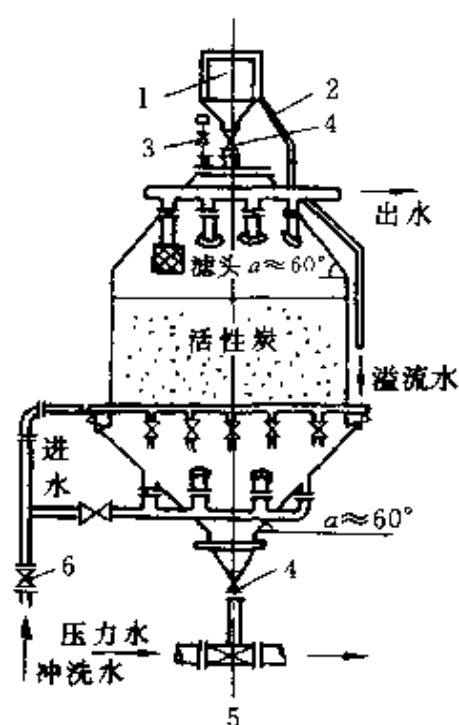


图 2-27 移动床吸附塔的
构造示意图

- 1—进料斗；2—溢流管；3—通气阀；
4—直流式衬胶阀；5—水射器；
6—截止阀

根据处理水量、原水水质及处理后出水要求，固定床吸附装置可分为单塔式、多塔串联式和多塔并联式 3 种。

移动床中废水由塔底进入，与吸附剂层逆流接触，处理后的水从塔顶流出，饱和炭从塔底连续或间歇地卸出，送往再生装置，同时从塔顶补充等量的新炭或再生炭。其构造见图 2-27。采用间歇式移动床，每天从塔底卸炭 1~2 次，卸炭量为塔内总炭量的 5%~10%。连续式移动床随时有饱和炭从塔底卸出。由于卸炭量要随水质变化而变化，所以设备要求自动化程度较高。一般移动床吸附塔进水悬浮物要求小于 30mg/L。

移动床吸附操作可充分利用吸附剂的吸附容量，水头损失小，占地面积小，设备简单，操作管理方便。目前较大规模废水处理时，采用这种方式较多。

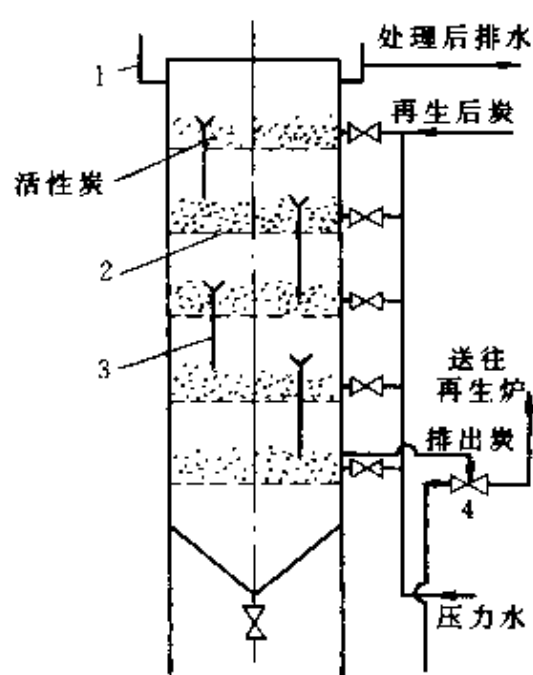


图 2-28 多层流化床吸附塔的构造示意图

1—出水溢流槽；2—多孔板；
3—下降管；4—水射器

流化床中，吸附剂在吸附装置中保持流动状态，与水逆流接触。图 2-28 为多层流化床吸附塔结构示意图。多层流化床每层上的吸附剂保持流动状态，但整个塔内吸附剂由最上层移动到最下层。塔内的层数根据原水及处理水的水质、吸附剂的吸附容量、水量及吸附剂的回流比（卸出的饱和吸附剂中有一部分重新回吸附塔）等来决定。每层多孔板的开孔率、孔径、分布型式及下降管的大小，是影响多层流化床运转的重要因素。流化床吸附装置很适于悬浮物量较大的废水。

六、吸附装置设计

（一）穿透曲线

通过静态吸附试验测出不同种类吸附剂的吸附等温线或等温式，从而筛选出较好的吸附剂。通过动态吸附柱试验，确定设计参数。

动态吸附柱的工作过程可用图 2-29 穿透曲线来表示。纵坐标为吸附质浓度 C ，横坐标为出流时间 t （或出水量 V ）。溶质初浓度为 C_0 。

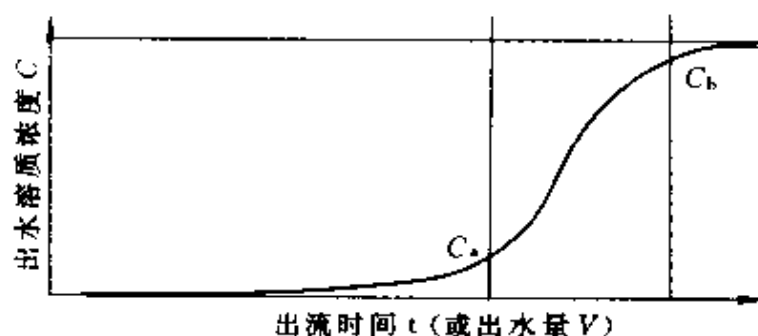


图 2-29 穿透曲线

（二）吸附带

在吸附柱内存在一个吸附区域，该区上部的吸附剂层基本上已饱和，其下部吸附剂层几乎没有发挥吸附作用，这个区域称为吸附带。

吸附带在动态吸附过程中不断下移，当吸附带的下缘达到柱底部后，出水溶质浓度开始迅速上升。当到达容许出水浓度 C_a 时，此点即为穿透点 a ；当出水溶质浓度到达进水浓度的 90%~95%，即 C_b 时，可认为吸附柱的吸附能力已经耗竭，此点即为吸附终点 b 。在从 a 到 b 这段时间内，吸附带所移动的距离即为吸附带的长度。很明显，若吸附柱的吸附剂层总高度小于吸附带的长度，则出水中的溶质浓度一开始就不可能合格。

（三）吸附柱

一般采用有机玻璃柱 4~6 根串联，内径 25~50mm，每柱内吸附剂充填高度为 1.0~1.5m，在不同充填高度设取样口，通水后每隔一定时间测定各取样口处出水的浓度。试验装置如图 2-30 所示。

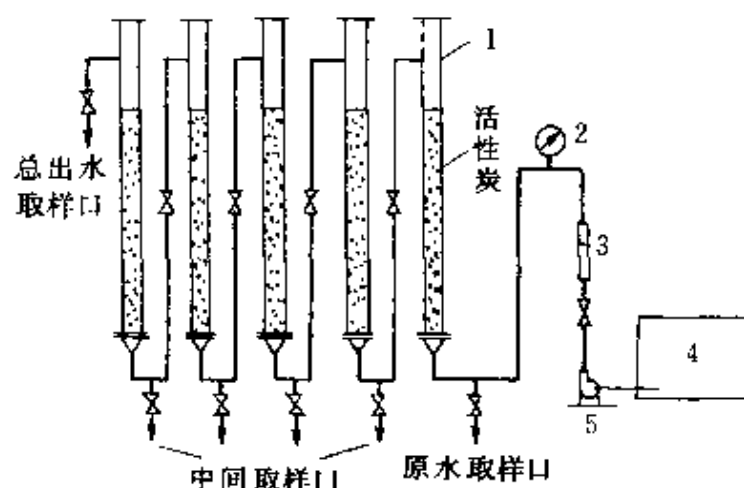


图 2-30 吸附柱实验系统示意图

1—有机玻璃柱；2—压力表；3—流量计；4—原水槽；5 水泵

通水试验时，当第一柱出水浓度为进水浓度的 90%~95% 时，即停止向第一柱进水。以第二柱作为新的第一柱，并在最后串上新的柱子，继续进行通水实验，直到第二柱出水浓度为进水浓度的 90%~95%，停止向第二柱进水，如此实验下去，直到使吸附带形

成并达到稳定状态。以累积通水量 Q 为横坐标, 以各柱各取样点的水质浓度 C 为纵坐标, 即可作出如图 2-31 所示的穿透曲线。

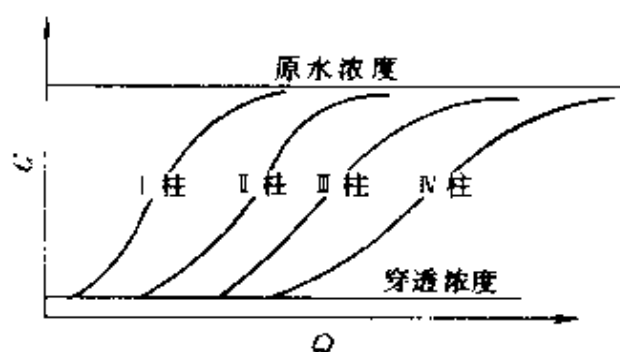


图 2-31 各柱穿透曲线

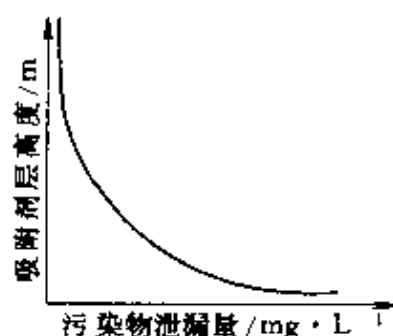


图 2-32 泄露曲线

以不同取样点对应的吸附剂层高度 H 为纵坐标, 污染物浓度 C 为横坐标, 制得泄漏曲线如图 2-32。根据所需废水的出水浓度, 在泄漏曲线上查得所需吸附剂的层高。

达到平衡时, 单位质量吸附剂所能处理的水的总体积 (m^3/kg) 即通水倍数 N 按下式计算:

$$N = \sum Q / W \quad (2-9-34)$$

式中 $\sum Q$ ——累积通过水的体积, m^3 ;

W ——串联柱子中吸附剂总的量, kg 。

当选定通水速度后, 测出串联柱子装填吸附剂总高度 $H(\text{m})$, 按下式计算出水与吸附剂的接触时间 $t(\text{h})$:

$$t = H / v_L \quad (2-9-35)$$

式中 H ——串联的几个柱子中活性炭的装填总高度, m ;

v_L ——水的空塔线速度, m/h 。

(四) 吸附装置的设计步骤

(1) 选定吸附操作方式及装置的类型式。

(2) 根据处理水量及要求的水质, 参考经验数据, 选择最佳空塔流速 v_L 。 v_L 一般采用 $5 \sim 15 \text{m/h}$ 。

(3) 根据柱子吸附实验, 求得动态吸附容量及通水倍数。

(4) 根据水流速度及水质, 选择最适宜的吸附剂层高度。当吸

附剂层高度一定时，流速决定于水与吸附剂的接触时间。

(5) 根据单位时间内处理水量 $Q(\text{m}^3/\text{h})$ 及空塔速度 $v_L(\text{m}/\text{h})$ ，初步求出吸附装置的过水断面积 $F(\text{m}^2)$ ，即：

$$F = Q/v_L \quad (2-9-36)$$

(6) 结合使用情况，选择吸附装置的个数及使用方式。再由吸附装置的个数及使用方式，最后求得单个吸附装置过水断面积。

(7) 根据通水倍数，计算每天需进行再生的饱和炭量 W 。

(五) 设计的主要参考数据

以活性炭为吸附剂，对废水进行深度处理时，下列数据可供设计时参考。

粉末炭投加的炭浆浓度 $\approx 40\%$ ；

粉末炭与水接触时间 $20 \sim 30\text{min}$ ；

固定床炭层厚度 $1.5 \sim 2.0\text{m}$ ；

过滤线速度 $8 \sim 20\text{m}/\text{h}$ ；

反冲洗水线速度 $28 \sim 32\text{m}/\text{h}$ ；

反冲洗时间 $4 \sim 10\text{min}$ ；

冲洗间隔时间 $72 \sim 144\text{h}$ ；

滤层冲洗膨胀率 $30\% \sim 50\%$ ；

流动床运行时炭层膨胀 10% ；

多层流动床每层炭高 $0.75 \sim 1.0\text{m}$ ；

水力输炭管道流速 $0.75 \sim 1.5\text{m}/\text{s}$ ；

水力输炭水量与炭量体积比例 $10:1$ ；

气动输炭质量比（炭：空气） $4:1$ 。

七、吸附剂的再生

吸附剂丧失吸附能力后，要用物理或化学方法将其吸附的污染物去除，恢复其吸附性能，这就是所谓吸附剂的再生。目前吸附剂再生方法主要有加热法、溶剂法、化学氧化法及生物法等。

(一) 加热法

用于废水处理中的饱和活性炭需加热到 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，并加入活化气体（如水蒸气、二氧化碳等）才能完成再生。

高温加热法再生活性炭一般分4个步骤。

(1) 干燥 将吸附在活性炭细孔中的水分(含水率40%~50%)蒸发,同时使一部分低沸点的有机物也随着挥发出去,加热温度在100~105℃之间。

(2) 炭化 水分蒸发后,温度继续升高到700℃,使低沸点有机物全部挥发脱附。高沸点有机物则进行热分解,一部分成为低沸点的有机物挥发脱附,一部分炭化,残留在活性炭微孔中。

(3) 活化 将残留在活性炭微孔中的残留炭,通入活化气体进行气化,重新造孔。操作温度为700~900℃。

(4) 用水急剧冷却活化后活性炭,防止其在空气中氧化。

高温加热再生法,是目前废水处理中粒状活性炭再生的最普遍而有效的方法。再生后吸附性能的恢复率可达95%以上。

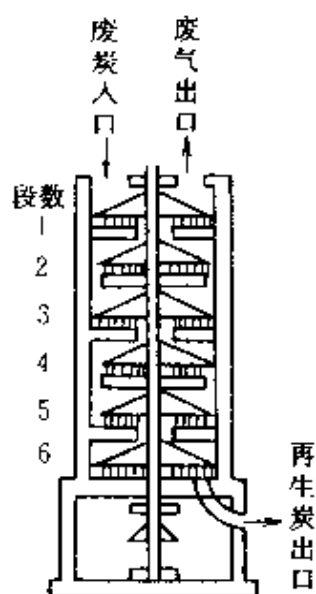


图 2-33 立式多
段再生炉

影响再生的因素很多,如活性炭的物理及化学性质、吸附质性质、吸附负荷、再生炉型、再生过程中操作条件等。

能够用于粒状活性炭加热再生的炉型很多,如回转炉、立式多段炉及流化床炉等。

上述干燥、炭化、活化3步可以在一个直接燃烧立式多段再生炉中进行,如图2-33所示。再生炉体内部分隔成4~9段炉床。中心轴转动时带动耙柄使活性炭自上段向下段移动。图中所示再生炉为6段,第一二段用于干燥,第三、四段用于炭化,第五、六段为活化。

(二) 溶剂法

大孔树脂吸附剂再生时,要加入适当的溶剂,可改变体系的亲水-憎水平衡,改变吸附剂与吸附质之间的分子引力,使原来的吸附作用崩解,吸附质由吸附剂表面进入溶液,吸附剂就可以得到脱附再生。常用的有机溶剂有苯、丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇等。树脂吸附剂从废水中吸附了酚类,一般采用丙酮或乙醇解吸。另外,酸碱也是很好的解吸剂,如吸附了苯酚的活性炭

也可以用氢氧化钠溶液脱附，生成酚钠盐可回收使用。

对于能电离的物质最好使其以分子形式吸附，以离子形式解吸。也就是酸性的物质最好在酸性条件下吸附，碱性条件下解吸；碱性物质在碱性条件下吸附，酸性条件下解吸。

溶剂及酸碱用量总是要求尽量节省，一般为 2~4 倍吸附剂体积，解吸速度一般比吸附速度慢 1 倍以上。

溶剂再生时吸附剂损失较小，再生可以在吸附塔中进行，不须另设再生装置，而且有利于回收有用物质。其缺点是再生效率低，再生不易完全。

（三）化学氧化法

湿式空气氧化法是一种新的再生技术。含炭量为 5%~10% 的饱和炭浆，通入空气，于再生反应塔内，200~250℃、(300~700)×10⁴Pa 的压力下进行氧化反应。活化再生后的炭浆由反应塔排出，经换热降温到 60℃ 以下（与尚未再生的炭浆与空气的混合物热交换），送到分离器、分离出炭浆送回吸附装置重新使用。湿式氧化法工艺操作要求较严格。本法是利用有机物和活性炭氧化温度的不同，使吸附的有机物被氧化，控制活性炭基本上不损失。近年来，催化湿式氧化法也开始用于再生粉状炭。

（四）生物法

生物再生是用经过驯化培养的菌种处理饱和炭，使吸附在活性炭上的有机物解吸并进一步氧化分解成 CO₂ 和 H₂O，使饱和炭得到再生。

微生物再生方法基建费用少，运行成本低。但这种再生方法仅适于再生那些吸附了易于被微生物分解的有机物的饱和炭，而且微生物降解有机物要彻底，最终产物为二氧化碳和水，否则有被活性炭再吸附的可能性。

八、吸附法在制浆造纸废水处理中的应用

某些合成树脂对于吸附有机物是很有效的，特别是用来吸附制浆造纸废水中的有色物质。人们已经对各种树脂及处理方法进行了不同规模的实验室研究。提出了一种连续接触法，即在吸附处理中利

用反应器和一种沉降器,使吸附了的树脂能很快地被沉降分离开来。

Rohm-Haas 发明了一种树脂,是高交联度的不含离子交换基团的亲水性多孔聚合物,用于处理漂白废水达到了生产规模。

Billerud-uddeholms 公司的某造纸厂用离子交换法(广义上看也是吸附法)处理漂白工序的 E_1 段废水,色度去除率达到 90%, BOD_5 降低了 20%~50%, COD 去除率在 60%~70%之间,处理 C 段废水也取得了很好效果,氯代酚对鱼类的毒性基本上被消除。

通常可以用 NaOH 作再生洗脱液,洗脱废液送到碱回收炉燃烧。

Feldmuhle 公司的氧化铝($\gamma-Al_2O_3$)吸附法,已用于处理亚硫酸盐浆厂废水,水量为 $280m^3/h$,图 2-34 是吸附处理的流程图。漂白废水先除去纤维和其他固形物,用稀盐酸溶液调至 $pH=3$ 。然后把废水用泵从吸附器的底部送入,器内填充粗颗粒的活性氧化铝。处理后废水通过溢流堰板从吸附器的顶部排除。

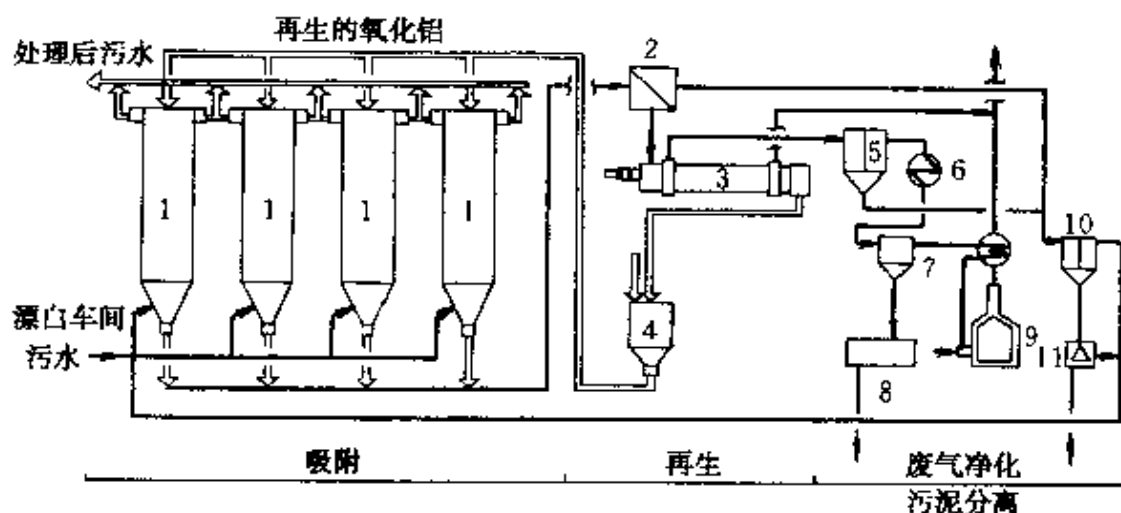


图 2-34 用氧化铝吸附法处理漂白废水流程

1—吸附器；2— Al_2O_3 分离器；3—回转窑；4— Al_2O_3 储仓；

5—气体洗涤器；6—冷凝器；7—闪蒸器；8—HCl 贮槽；

9—燃烧设备；10—污泥分离器；11—离心机

吸附了污染物的 Al_2O_3 定期地从吸附器底部排出,送至分离器,与大量的水分离开来。在间接加热的回转窑中再生,在约 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下把

有机物烧掉。从窑中出来的再生 Al_2O_3 冷却至约 70°C ，贮存在仓中以备再用。

在再生 Al_2O_3 时产生出的蒸汽被冷却时，有 HCl 被冷凝下来，把蒸汽与冷凝液在闪蒸器中分离，把 HCl 收集在贮槽中，再用于调整废水的 pH 值。

此法色度去除率为 96%，BOD 去除率为 35%，COD 去除率为 71%。

化学磨木浆废水与本色硫酸盐废水经过好氧生物处理、混凝、沉淀及砂滤后出水进入活性炭吸附装置，进行深度处理，其工艺流程为：

[原水] → [活性污泥法] → [混凝沉淀法] → [砂滤] → [活性炭吸附] → [排出]

处理效果分别于表 2-19 及表 2-20 所示。

表 2-19 化学磨木浆废水处理数据

污 染 物	原水	活性污泥法出水	混凝沉淀法出水	活性炭吸附出水
$\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1100	500(55%) ¹	200(82%)	<10(99%)
$\text{BOD}_5/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1000	80(92%)	40(96%)	<10(99%)
$\rho(\text{SS})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	50	<10	微量

¹ (55%)表示去除率，本节以下各表同。

表 2-20 未漂硫酸盐浆废水处理数据

污 染 物	原水	活性污泥法出水	混凝沉淀法出水	活性炭吸附出水
$\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	300~400	100(70%)	40(83%)	<5(99%)
$\text{BOD}_5/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	300~350	<10(97%)	微量(100%)	微量(100%)
$\rho(\text{SS})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	50	30	微量

硫酸盐浆的漂白废水(氯化段废水：碱处理后废水=3.5：1)与漂白硫酸盐浆厂综合废水的处理工艺流程如下：

[原水] → [中和] → [活性污泥法] → [混凝沉淀] → [砂滤] → [活性炭吸附] → [处理水]

处理数据如表 2-21 及表 2-22 所示。

表 2-21 硫酸盐浆废水处理数据¹

污 染 物	原水	活性污泥法出水	混凝沉淀法出水	活性炭吸附出水
COD _{Mn} mg · L ⁻¹	670	550	70(90%)	< 10(99%)
BOD ₅ mg · L ⁻¹	250	20	< 20	< 10(96%)
ρ (SS) mg · L ⁻¹	50	50	30	微量
ρ (木素) mg · L ⁻¹	470	470	60(87%)	< 5(99.5%)

(1) 色度去除率为 99.5%。

表 2-22 漂白硫酸盐浆厂综合废水的处理数据

污 染 物	原水	活性污泥法出水	混凝沉淀法出水	活性炭吸附出水
COD _{Mn} mg · L ⁻¹	320	150(53%)	60(81%)	< 20(94%)
BOD ₅ mg · L ⁻¹	300	< 15(95%)	10(97%)	微量
ρ (SS) mg · L ⁻¹	—	50	30	微量
ρ (木素) mg · L ⁻¹	106	106	25(76%)	< 2(98%)

废纸浆脱墨废水处理流程如下：

原水 → 混凝沉淀 → 砂滤 → 活性炭吸附 → 处理水

经活性炭吸附后，COD_{Mn}去除率达到了 97%，BOD₅去除率达到了 95%。

综上所述，吸附在制浆造纸废水的深度处理中有重要作用。活性炭吸附法去除废水中有机氯化物是最有效的。随着排放标准的不断提高，吸附法将成为制浆造纸废水的不可缺少的处理单元。

第十节 膜 分 离 法

在废水处理领域中，膜分离法是用特殊的薄膜对水中污染物进行选择分离，从而使废水得到净化的技术。目前膜分离法主要包括电渗析、反渗透、超滤、等分离技术。

随着膜材料和技术的发展，高效膜组件的出现，膜分离技术应用领域不断扩大，在开发和利用水资源、节约用水、废水处理与再生、有价值物质回收等方面都发挥了重要作用。

膜分离法具有能量转化效率高、设备可以工厂化生产、操作简单及管理方便等优点。在制浆造纸工业废水处理中，应用较多的是

反渗透法与超滤法。可以认为，如果反渗透法和超滤法能实现生产规模大型化，那时，无论是把这种方法用作制浆造纸废水的处理方法，还是用作制浆造纸废水的净化回用技术，都将有划时代的意义。

一、反渗透法

(一) 反渗透法基础

图 2-35 为一张半透膜将一个水槽分隔为彼此不通的两部分。槽的左侧装有纯水，右侧装有废水，根据热力学理论，纯水的化学位高于废水化学位，化学位之差使纯水通过透膜向废水方向渗透，如图 2-35 (a) 所示。渗透的结果，使右侧的废水液面不断上升，直到膜两侧的液面差为 π 时为止，如图 2-35 (b) 所示。此时渗透处于动态平衡。膜两侧的液面差 π 所产生的静压强称为渗透压。如果在废水的一侧施加一个压强 P_0 ，使 $P_0 > \pi$ ，此时废水中的水分子会通过半透膜向纯水一侧渗透。施加的 P_0 越大，其透过速度越快，这种现象叫反渗透，如图 2-35 (c) 所示。这就是反渗透法净化废水的原理。

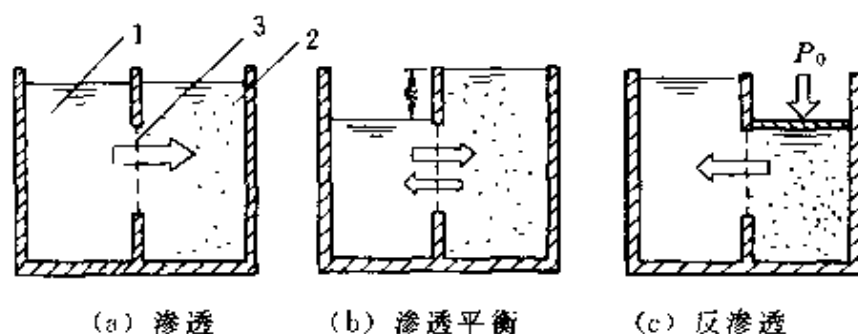


图 2-35 反渗透的作用原理

1—纯水；2—废水；3—反渗透膜

可见反渗过程中施加的外压 P_0 大小与膜两侧水的渗透压有关。对稀水溶液，渗透压可用范德霍夫方程式计算：

$$\pi = \Phi RTC, \quad (2-10-1)$$

对高浓度的非理想溶液，其渗透压可按下式计算：

$$\pi = (RT/V_i) \cdot \ln(x_i r_i) \quad (2-10-2)$$

式中 π ——溶液的渗透压， 10^5Pa ；

Φ ——范德霍夫系数， $\Phi \geq 1$ ；对非电解质溶液， $\Phi = 1$ ；对完全离解的电解质溶液， Φ 等于离解的阴阳离子种类数，例

如 NaCl, 则 $\Phi=2$;

R ——理想气体常数, $R=8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——温度, K;

C_i ——溶液中溶质浓度, mol/L ;

V_i ——组分 i 的摩尔体积, cm^3/mol ;

τ_i ——组分 i 在溶液中的摩尔分数;

γ_i ——组分 i 在溶液中的活度系数。

(二) 反渗透膜的特性

1. 截留率

反渗透膜对被去除物质的截留率按下式计算:

$$R_c = (C - C_p) / C \times 100\% \quad (2-10-3)$$

式中 R_c ——截留率, %;

C ——被截留物质的浓度, mg/L ;

C_p ——被截留物质透过反渗透膜的浓度, mg/L 。

反渗透膜种类不同, 对各种物质有不同截留率。

2. 水通量

水通量是指在一定操作压力下, 单位膜面积在单位时间内透过的水量。水通量不仅与膜性质和操作压力有关, 还与被处理废水的温度、性质、浓度以及水流状态等因素有关。计算水通量的公式如下:

$$F_0 = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (2-10-4)$$

式中 F_0 ——反渗透膜的水通量, $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$;

ΔP ——压力差, Pa;

$\Delta \pi$ ——膜两侧的溶液渗透压力差, Pa;

A ——膜对水的渗透常数, $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。

3. 压实效应

反渗透膜的压实效应的大小是指膜在运行中, 由于长期处于受压状态, 致使膜结构中的过渡层被压实的程度以及由此而引起的膜的水通量衰减状况。不同膜材料和成膜工艺, 膜被压实的程度不同。表示膜水通量衰减的公式为:

$$m = (\lg F_t - \lg F_1) / \lg t \quad (2-10-5)$$

式中 m ——水通量下降斜率；

F_1 及 F_t ——膜运行 1h 及膜运行 t (h) 的水通量, $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ；

t ——膜运行的时间, h。

4. 特殊性能

不同性质的膜使用范围不同。如要求膜具有能抗酸碱、抗氧化、抗氯化、抗生物降解以及耐热等方面的性能, 就要选择适合要求的膜。相关的手册上可以查到常见的反渗透膜的适用范围。

5. 机械强度

膜的机械强度越高, 使用寿命会越长。对于膜的机械强度, 一般是用拉伸强度与爆破强度来表示。能够正常运行的反渗透膜的拉伸强度为 $(90 \sim 110) \times 10^5 \text{Pa}$, 爆破强度为 $(1.5 \sim 2.0) \times 10^5 \text{Pa}$ 。

(三) 几种反渗透膜

1. 二醋酸纤维素膜 (CA 膜)

二醋酸纤维素膜是由乙酸基含量为 39.8% 的二醋酸纤维素材料作为骨架制成的反渗透膜, 简称 CA 膜。该膜的外观呈乳白色、半透明, 属于不对称结构。通常认为表皮的孔隙直径从 1nm 到几纳米, 过渡层孔径约 20nm, 支撑层的孔径在 100~400nm。图 2-36 为 CA 膜的结构示意图。

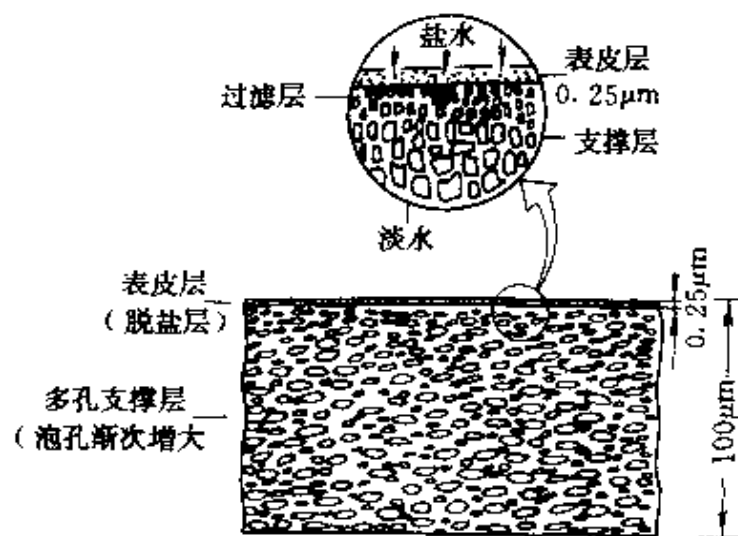


图 2 36 CA 膜的断面结构示意图

二醋酸纤维素膜对水中常见的污染物的截留率列于表 2-23 中。不同的膜配方与成膜工艺决定了 CA 膜的水通量。水通量大小也与膜的脱盐率有关系。

表 2-23 CA 膜对某些物质的截留率

名 称	截留率 / %	名 称	截留率 / %
Mn^{2+} 、 Mn^{3+}	~100	NO_3^-	58~86
Fe^{2+} 、 Fe^{3+}	~100	油酸钠	99.5
Al^{3+}	95~99	DDE	97
Ca^{2+}	92~99	可溶性淀粉	91
Na^+	75~93	葡萄糖	99
PO_4^{3-}	~100	蛋白质	98~100
SO_4^{2-}	90~99	蔗糖	98~99
Cl ⁻	85~95		

CA 膜的选择通过性规律是：对电解质，离子价越高，或同价离子水合半径越大，截留率越好。对水溶性好、非解离性的有机化合物，相对分子质量在 200 以下者，截留效果差，反之则高，如柠檬酸 > 酒石酸 > 蜡酸；丙醇 > 乙醇 > 甲醇。

同类化合物、分子量相同时，随分子链增长，截留率增大。

2. 芳香族聚酰胺膜 (PA 膜)

目前使用最广泛的反渗透膜为芳香族聚酰胺膜。美国杜邦公司的“B-9”、“B-10”中孔纤维膜就是采用这种材料制造的。芳香族聚酰胺膜为不对称结构膜。

此外，还有许多化学稳定性与热稳定性较好、通水量较大、截留率也较高的商品化的反渗透膜，如聚砜酰胺反渗透膜 (PSA 膜)、聚苯并咪唑酮反渗透膜 (PBIL 膜)、NS-200 膜及 PA-300 膜等

(四) 膜透过机理

试验表明，膜的分离特性是复杂而又有规律的。例如醋酸纤维素膜对无机盐能获得正分离，有的分离率接近 100%，并且透水率与

分离率随着压力增加而上升；醇或酚的分离率很低，甚至是负分离；氯苯酚的分离率可为正也可为负；异丙苯的分离率虽然为正，但随着膜平均孔径的减小，分离率有一个极小值与极大值。膜分离理论研究，是为了科学地揭示膜的分离规律，预测膜的分离特性，有助于选择膜材料与研制开发新型膜。目前，膜分离理论研究工作大多数是针对醋酸纤维素膜而进行的，因此许多工作尚待深入。

1. 氢键机理

这是最早提出的反渗透膜透过理论。该理论认为，水透过膜是由于水分子和膜的活化点（或极性基团，如醋酸纤维素膜的羟基和酰基）之间形成氢键及断开氢键之故。即在高压作用下，废水中水分子和膜表皮层活化点缔合，原活化点上的结合水解离出来，解离出来的水分子继续和下一个活化点缔合，又解离出下一个结合水。这样，水分子通过一连串的缔合-解离过程（即氢键形成-断开过程），依次从一个活化点转移到下一个活化点，直至离开表皮层，进入膜的多孔层。多孔层中除结合水外主要含有大量的毛细管水。水分子便能由此通过。

2. 优先吸附-毛细孔流机理

这是 Sourirajan 于 1963 年提出的透过机理。此机理模型如图 2-37 所示。

为了讨论这一机理，将 Gibbs 方程应用到高分子多孔膜上：

$$\Gamma = -(1/RT)(\partial\sigma/\partial\ln\alpha) \quad (2-10-6)$$

式中 Γ ——单位界面上污染物的吸附量；

R ——气体常数；

T ——绝对温度；

σ ——废水的表面张力；

α ——废水中水污染物活度。

当废水与膜接触时，如果膜对污染物负吸附，对水优先吸附，那么在膜与废水界面附近就会形成一层被膜吸附的纯水层。在外界压力下，如果将该纯水层通过膜表面的毛细孔，这就有可能从废水中获得纯水。

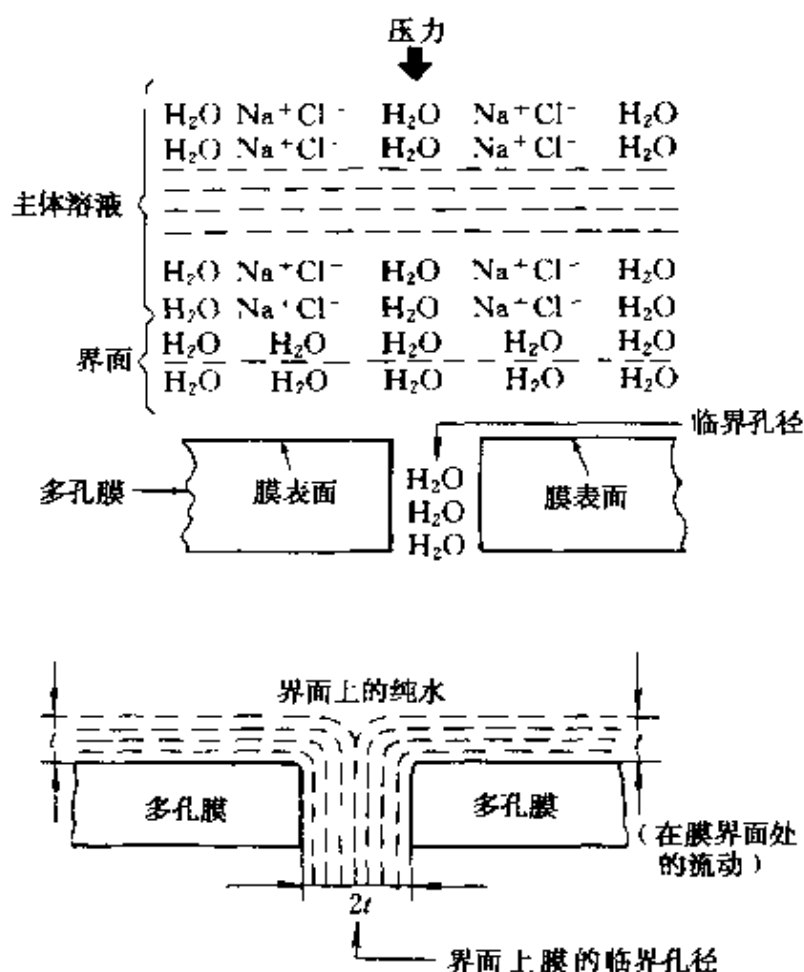


图 2-37 优先吸附-毛细孔流机理

根据计算纯水层厚度约为 1~2 个水分子层, 水分子的有效直径约为 0.5nm, 则纯水层厚约 0.5~1nm。由图 2-37 不难看出, 当膜表面毛细孔有效孔径为纯水层厚度的 2 倍时, 对一个毛细孔而言, 能够得到最大流量的纯水, 该毛细孔孔径称为“临界孔径”。当毛细孔径大于临界孔径时, 就会产生污染物的泄漏。

但实际上, 预测膜的选择吸附特性还需要膜与废水之间的界面张力数据, 膜表面上的纯水层的厚度 t 也不容易由实验测出。可见优先吸附-毛细孔流理论, 只给出了确定膜材料的选择和反渗透膜的制备的指导原则, 即膜材料对水要优先吸附, 对溶质要排斥, 膜的表面层应当具有尽可能多的有效直径为 $2t$ 的细孔, 这样的膜才能获得最佳的分离率和最高的透水速率。这个理论与氢键理论比较有相似之处。

3. 溶解扩散机理

Lonsdale 和 Riley 提出了溶解扩散模式来解释反渗透膜的选择透过机理。他们认为水与溶质透过膜的机理是由于水与溶质在膜中的溶解,然后在化学位差的推动下,从膜的一侧向另一侧进行扩散,直至透过膜。溶质与水在膜中的扩散服从 Fick 定律。在给定的温度下,溶质与水在膜中的溶解度和扩散系数应当恒定,则溶质与水的透过速率以及溶质的分离率也应当恒定。

醋酸纤维素内的分子扩散系数随醋酸纤维膜的乙酰基含量而变更,在乙酰基含量为 33.6%~43.2% 时,水分子的扩散系数为 $5.7 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$,而溶质的透过系数为 $2.9 \times 10^{-8} \sim 3.9 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$,溶质的扩散系数要比水的扩散系数小得多,因此水分子快速透过膜,而溶质透过的很少或者还没有来得及透过,从而实现了膜的分离作用。

但实际上由于反渗透机理的复杂性,溶解扩散的观点还不能解释某些膜材料对水具有高吸附性和膜对水的低渗透性以及某些膜材料对水具有低吸附特性和膜对溶质有高渗透性的现象。

(五) 膜分离组件及技术特点

1. 平板式膜组件

平板式反渗透膜组件类似板框压滤机。如图 2-38 所示。整个装置由若干块圆板一块块重叠起来组成。圆板外环有“O”形密封圈支撑,使内部组成压力容器,高压水由上而下通过每块板。圆板中间是多孔性支撑材料,支撑反渗透薄膜并引出被分离出来的净化水。每块板两面都装有反渗透膜,膜的四周用胶黏剂和圆板外环密封。

多孔性支撑材料可选用聚氯乙烯烧结板、不锈钢烧结板、多孔环氧玻璃钢、有水收集沟槽的模压酚醛板等材料。

2. 管式膜组件

管式反渗透装置是把膜和支撑物均制成管状,两者装在一起,再将一定数量的管,以一定方式联成一体而组成。管式反渗透装置形式较多,可分为单管式和管束式、内压型管式和外压型管式。

图 2-39 为内压型管式反渗透装置。反渗透膜直接喷铸在多孔性

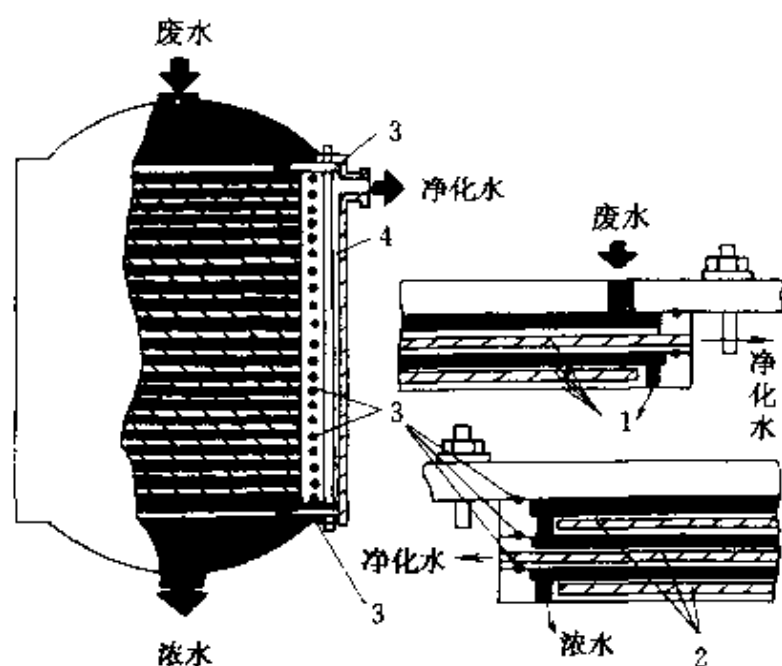


图 2-38 平板式膜组件

1—反渗透膜；2—多孔板；3—O形密封圈；4—系紧螺栓

耐压玻璃纤维管上，再把许多耐压膜管装配成相连的管束，然后把管束装置在一个大的收集管内，即构成管束式反渗透装置。

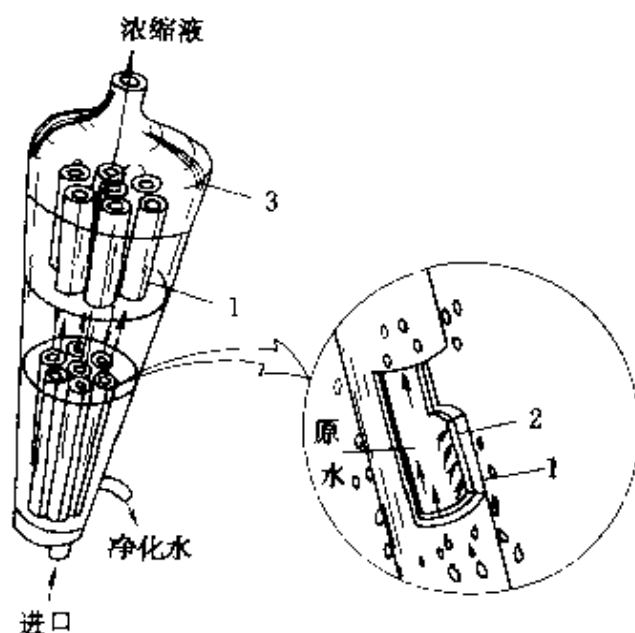


图 2-39 内压型管式反渗透装置

1 玻璃纤维管；2 反渗透膜；3 外壳

管式反渗透装置中的耐压管径一般在 12.5~18mm 之间。常用的材料有多孔性玻璃纤维环氧树脂增强管或多孔陶瓷管，钻有小孔眼或表面具有水收集槽沟的增强塑料管，不锈钢管等。

外压膜管是将膜置于多孔支撑管的外壁，或者将膜材料涂刷到多孔支撑管外壁，原水在外壁流动，淡水通过半透膜进入多孔支撑管的内腔，然后由导管引出。每根外压膜管直径为 18mm

或 8mm。膜组件是将一组外压膜管置于一个耐压容器中。

3. 卷式膜组件

单元结构如图 2-40 所示,由反渗透膜—能弯曲的多孔性支撑材料—反渗透膜—水导流隔网等依次叠合,组成“叶”,再沿“叶”的三边用黏合剂把两层膜粘合密封起来,使原水(进来的废水)与净化水完全隔开,另一开边与一根多孔的中心净水收集中心管相连。每个组件由 3~4 个膜叶组成,在两个膜叶之间有导流处理水的细网间隔层,为处理水的通道。膜叶与细网隔层缠绕在中心多孔集水管上,形成一个螺旋卷筒。将一个或多个膜卷筒放入一个圆柱形承压容器中即为卷式膜组件。

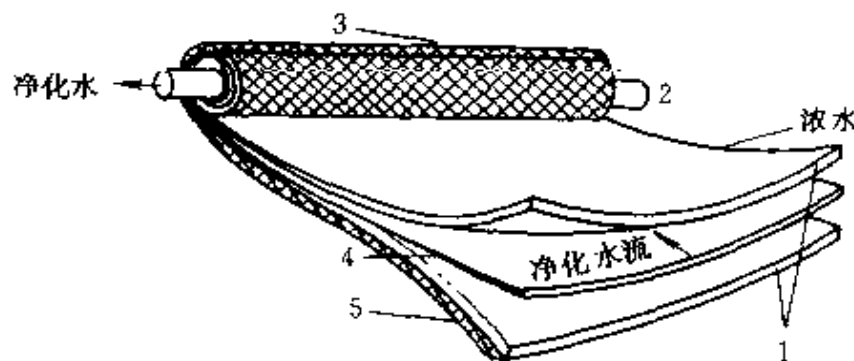


图 2-40 卷式膜组件

1—反渗透膜；2—中心管；3—卷式膜组；

4—多孔支撑材料；5—进料料隔网

4. 中空纤维膜组件

中空纤维膜是将制膜液抽丝,并经蒸发、凝胶、缠绕而成。中空纤维膜的外径为 $40\sim 250\mu\text{m}$,内径为 $20\sim 50\mu\text{m}$ 。将几十万乃至上百万根这种中空纤维膜紧紧捆扎在一起,弯成“U”形纤维束装入承压器中,将中空纤维束的两端用黏合剂粘牢,黏合剂固化后切割,使中空纤维膜束形成开口端。被处理水进入高压容器后,经中空纤维膜外壁进入中空纤维膜的内腔,然后由开口端将净水导出。从废水排出口排出浓缩水。通常中空纤维的内膜组件的长度为 1.2m,直径为 $104\sim 216\text{mm}$ 。组件的结构如图 2-41 所示。

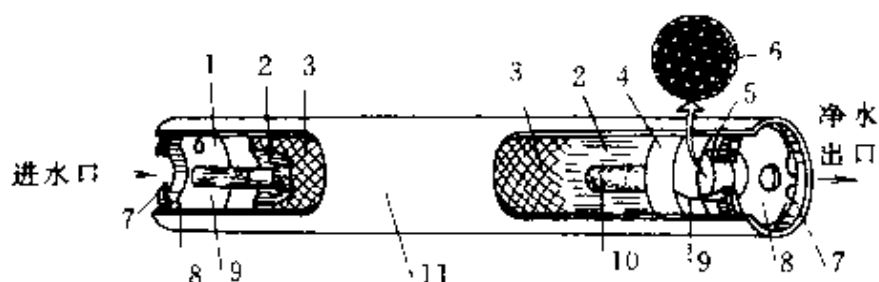


图 2-41 中空纤维膜组件

- 1—浓水排除口；2—中空纤维束；3—导流网；4—环氧树脂管柱；
5—多孔支撑圆盘；6—纤维束开口端；7—弹性挡圈；8—端板；
9—O形密封圈；10—多孔进水分布管；11—壳体

(六) 反渗透处理废水的工艺流程

反渗透工艺系统包括被处理水的预处理、选择适宜的膜分离工艺、膜的清洗和后处理。

1. 预处理

在运用反渗透法处理废水及由工业废液中回收有用物时，由于其中所含的悬浮物、胶状物、微生物、某些难溶盐（如硫酸钙、碳酸钙）和易氧化的金属离子等在膜面会附着一结垢薄层，从而造成膜的透水性下降、溶质的脱除率下降、操作压力增加，严重地影响膜的寿命，并破坏正常的操作运转。

为了防止膜的结垢，原水的预处理是非常重要的。预处理的工艺包括：去除过量的悬浮物，在反渗透装置中，水流通道极其微小，悬浮物易于沉积，因此应尽量降低原水中悬浮物的含量；调节和控制原水的 pH 值在 3~7，温度小于 40℃，（最好为 20~30℃）；除此之外，有时尚需加入灭菌剂（如氯气、臭氧）或采取紫外线照射，以抑制微生物的生长，防止设备的生物污染；去除乳化油、浮油及类似的有机物；控制钙、镁、铁、锰等碳酸盐、硫酸盐和氢氧化物等沉积物的形成。

2. 反渗透系统

根据不同的处理对象，要达到不同的目的，可以有各种反渗透处理工艺，常见的有以下 5 类系统：一级一段连续式系统；一级一段循环式系统；一级多段连续式系统；一级多段循环式系统以及多

级多段连续式和循环式系统，即当原水经一级反渗透处理后，透过水尚需进行二次或多次加压，再经反渗透处理，称这一系统为多级多段处理系统。

在一级一段连续式工艺流程中，经膜分离的透过水和浓缩液被连续引出系统 [如图 2-12 (a) 所示]，这种水回收率不高，在工业中较少采用。

在一级一段循环式工艺中，为提高水的回收率，将部分浓缩液返回进料液贮槽，再次进行分离。浓缩液中溶质浓度比原进料液高，所以透过水质有所下降。[如图 2-12 (b) 所示]。

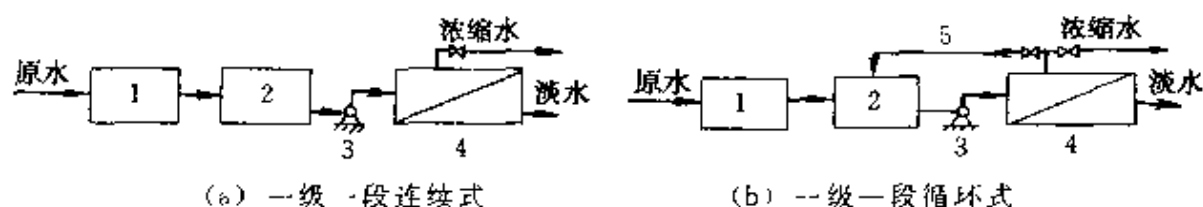


图 2-12 一级一段反渗透工艺流程

1—预处理；2—贮槽；3—高压泵；4—反渗透器；5—循环管

一级多段连续式工艺适合大处理量的场合。最简单的一级多段连续式是把第一段浓缩液作为第二段进料液，再把第二段的浓缩液作为下一段进料液，而各段的透过水连续排出，如图 2-13 (a) 所示。这种方式水的回收率高，浓缩液的量就少，而溶质浓度较高。

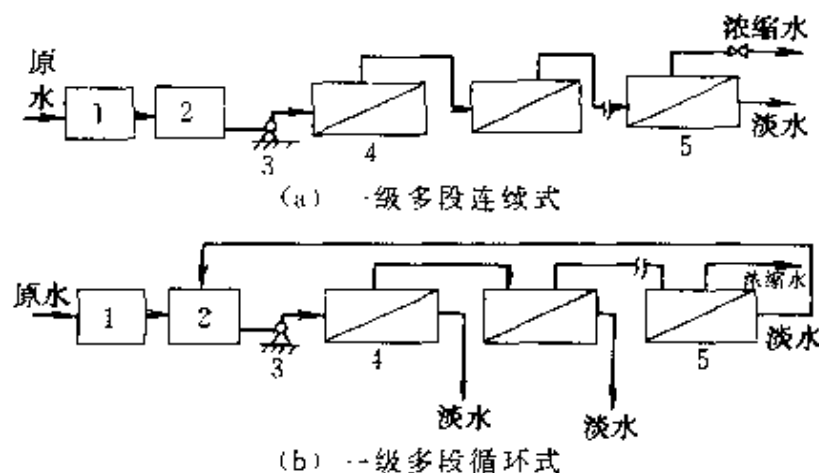


图 2-13 一级多段反渗透工艺流程

1—预处理；2—贮槽；3—高压泵；4—一段反渗透器；5—第 n 段反渗透器

一级多段循环式工艺能获得高浓度的浓缩液。它是将第 n 段的

透过水返回第一段作进料液，再进行分离，如图 2-43 (b) 所示。这是因为第 n 段的进料液浓度较第一段高，因而其透过水质较第一段差。另外，浓缩液经多段分离后，浓度得到很大提高，因此它适用于以浓缩为主要目的的分选。

多级多段也分为连续式与循环式，如图 2-44 所示。多级多段循环式工艺是将第一级的透过水作为下一级的进料液再次进行反渗透分离，如此延续，将最后一级透过水引出系统。而浓缩液从后级向前一级返回，与前一级进料液进行混合，再进行分离。这种方式既提高了水的回收率，又提高了透过水的水质。但是由于泵的增加，所以能耗加大。可是，对某些分离（如海水淡化）来说，由于一级脱盐淡化需要有很高的操作压力和高脱盐性能的膜，因此在技术上有很高的要求。然而采用上述多级多段循环式分离与多级段连续式相比，可以降低操作压力，设备要求较低，同时对膜的脱盐性能要求也较低，因而有较高的实用价值。

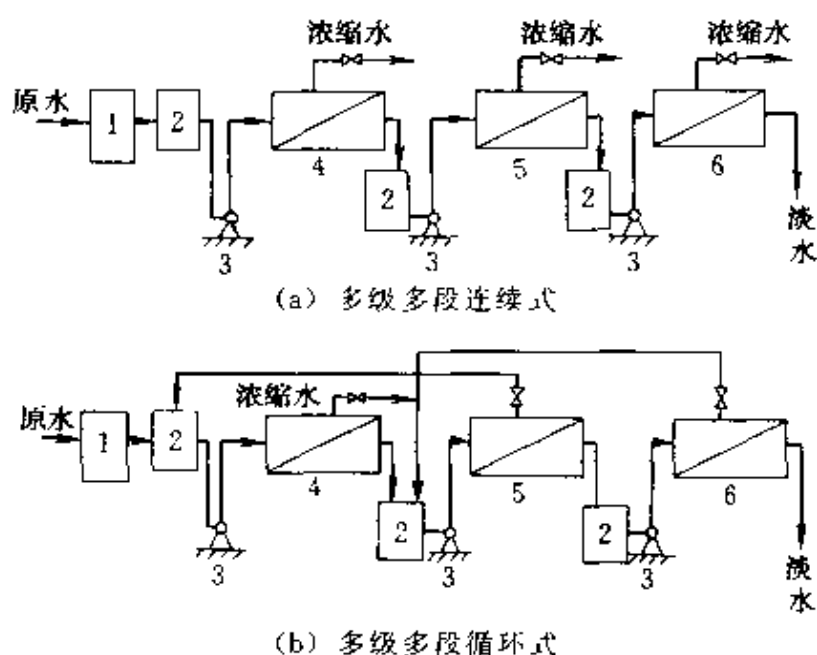


图 2-44 多级多段反渗透工艺流程

- 1—预处理；2—贮槽；3—高压泵；4—一级反渗透器；
5—二级反渗透器；6—第 n 级反渗透器

反渗透系统工艺设计涉及内容很多，设计前要了解废水水质特点及所要选用的膜组件的特性，使之相匹配是十分重要的。在试验

基础上, 通过物料衡算确定所需膜面积, 膜组件个数以及它们的排列方式。

3. 清洗和后处理

反渗透到一定时间后，膜的水通量不断下降，膜的去除率逐渐减低。因此必须对膜进行清洗。最简单的清洗法是用低压高速水冲洗，冲洗膜表面约 30min，也可以水加空气混合冲洗约 15min，对内存膜可以装置海绵球（或塑料球）自动清洗系统，擦洗掉膜面的有机胶体污染物。也可以使用化学药剂清洗法，例如：用 1%~2% 柠檬酸铵水溶液去除膜面上的氧化铁；用柠檬酸铵水溶液（以 HCl 调 pH 值为 4~5）洗去膜上无机垢；用高浓度盐酸洗去膜面上的胶体物质；用甲醛水溶液洗去膜上细菌与真菌类微生物；用酶洗剂清洗去膜上蛋白质、多糖类及胶体污染物质。需要指出，必须根据膜材料的性能选择清洗液，清洗液在 35℃ 左右为宜，清洗时间一般多在 30min 左右。清洗完毕需用清水冲洗干净，然后才能恢复正常运行。

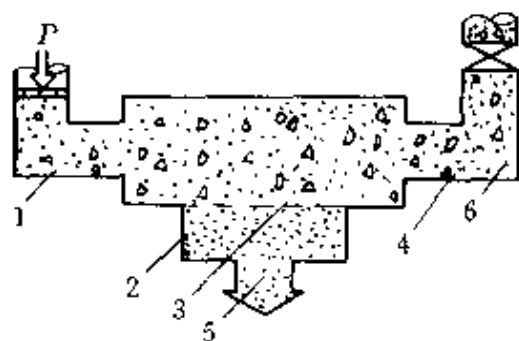


图 2-45 超滤法工作原理

1—超滤进口溶液；2—超滤透过膜的溶液；3—超滤膜；4—超滤出口溶液；5—透过超滤膜的物质；6—被超滤膜截留下的物质

二、超濾法

(一) 超濾法基础

1. 超滤法原理

图 2-45 表示出了超滤法的工作原理。废水在外加压力的作用下，水中的高分子物质、胶体微粒及细菌等被半透膜截留，而水及低分子物质则可透过膜。其分离机理是膜表面孔隙筛分机理，膜孔阻堵的阻滞机理以及膜面与膜孔对粒子的一次吸附机理。但理想的分离是筛分作用，应尽可能避免阻塞与一次吸附作用的发生。

反渗透与超滤都是凭借外界压力达到分离物质的目的,但它们分离物质的原理和截留物质的大小却不同。反渗透的操作压力一般为中、高压,所去除颗粒的粒径范围一般在 $6 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ 之间,还能去除低分子量的物质。超滤属于低压操作,一般操作压力

在 $9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下, 它去除物质粒径范围在 $2 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 之间, 一般截留分子量大于 500 的物质。

2. 膜的浓差极化

水透过膜时, 引起膜表面附近的溶液浓度升高, 从而在膜的高压一侧溶液中, 从膜表面到主体溶液之间形成了一个浓度梯度, 引起溶质从浓的部分向淡的部分扩散, 这一现象即为浓差极化。浓差极化现象在反渗透和超滤过程中都存在, 但在超滤过程中, 浓差极化是一个影响更大的因素。超滤中的界面层影响相似于反渗透中的界面层影响。膜所滞留的粒子和溶质必然在膜面上建立界面层, 界面层必定将积累的粒子和溶质再扩散到溶液主体中去。因为大分子的扩散常数比常见盐类的扩散常数小得多, 因此超滤中的极化现象就显得更加严重。当膜面溶质的浓度超过凝胶化浓度时, 溶质会在膜面形成凝胶层, 凝胶层对流体流动有明显阻力, 结果使透过流速急剧下降。

(二) 超滤膜及膜组件

我国主要商品化的超滤膜包括: 二醋酸纤维素膜(CA)、聚砜膜(PS)、聚砜酰胺膜(PSA)等。超滤膜组件有管式、平板式、螺旋卷式及中空纤维式。

三、造纸废水处理中的膜技术

(一) 研究与开发概况

一些发达国家, 早已将膜分离技术用于制浆造纸工业废水的处理中。美国造纸化学所早在 1967 年就着手研究用反渗透法处理低浓度造纸废水, 并建立了处理水量为 $19 \text{ m}^3/\text{d}$ 的反渗透装置。阿尔顿造纸厂在 20 多年研究的基础上建立了处理水量为 $190 \text{ m}^3/\text{d}$ 反渗透装置。对钙基、氨基亚硫酸盐纸浆洗涤废水、硫酸盐法纸浆漂白废水及某些造纸白水都曾进行了反渗透处理研究。美国某公司很早以前就提出了反渗透法净化造纸废水并再利用的闭路循环设想。

日本东京工业试验所, 利用低压反渗透法及超滤法处理硫酸盐纸浆废水, 结果表明, 膜法可以充分脱色。如果采用活性炭吸附, 调 pH 值及过滤等前处理措施, 可以使膜通水量在 200h 内不下降。

十几年以前，美国、加拿大、挪威等国家都已建成了处理亚硫酸法纸浆废液的反渗透装置，在蒸发以前对比较稀的废液进行预浓缩，反渗透装置处理能力达到 $3000\text{m}^3/\text{d}$ 以上，浓缩范围为 $6\%\sim 18\%$ 。

对制浆废液用反渗透法代替化学品回收前的蒸发浓缩可以大幅度减少能耗。表 2-24 是上述浓缩法耗能情况的比较。

表 2-24 反渗透和蒸发装置处理 1 lb 废液消耗能的比较

装 置	消耗的能·Btu	装 置	消耗的能·Btu
六级多效蒸发器	215	三级多效蒸发器	430
五级多效蒸发器	270	反渗透	15
四级多效蒸发器	345		

注：1 lb=0.4536kg，1 Btu=0.25kcal。

处理亚硫酸盐法纸浆废液的超滤装置，可以把主要的固体成分木素磺酸盐与糖类和无机物分开，得到纯度高的产品。例如，含固体 10% 的废液，固体成分中有 55% 木素、33% 其他有机物、12% 无机物，用超滤处理后，透过液中含固量可降到 5%（其中 10% 分子量的木素、65% 其他的有机物，25% 无机物）。浓缩液固体成分达 30%，其中 85% 是高分子量的木素，其他有机物只占 3%。用超滤方法可以得到纯度 90%~95% 的木素磺酸盐，而且分子量分布易于确定，这对许多应用是非常重要的。它可以用于生产香兰素、粘合剂、分散剂、絮凝剂等。透过液可以用来制造木糖、酵母及醇等。

处理硫酸盐纸浆漂洗水的超滤装置，可以截留高分子量的木素有色物质，使透过水回用。日本某造纸公司拥有世界上最大的漂白牛皮纸浆废水超滤处理设备。处理能力为每天 4000m^3 ，COD 的去除率为 80% 以上，浓缩倍数 15~20 倍。这套装置在处理牛皮纸浆废水时，与混凝沉淀法和生物处理法相比有以下的优点：完全不产生污泥；能大幅度降低运转费，因处理时不需要大量的混凝剂和污泥处理费，只需要少量洗膜药品；浓缩物可作锅炉的燃料，可大幅度降低燃料费；废水的脱色率在 95% 以上，处理后的水是透明的；设备

完全自动化；在密闭系统中进行处理，不发生恶臭；此外，设备占地面积小，可定型设计，工厂化生产。目前，挪威、加拿大、芬兰都有从造纸废水中分离纯净木素磺酸盐的超滤装置。

（二）典型应用概况

1. 从亚硫酸法制浆废液中回收木素和糖分

该废水中约有 50% 的固体成分是有用的。其中半数以上是木素（以木素磺酸盐的形式存在），还有糖类、少量的半纤维素的水解产物、树脂及纸浆残渣。糖类约占固形物的 15%~30%。从废水中提取糖分后，留在废液中的主要是木素磺酸盐。

采用超滤与反渗透相结合的处理方法，既获得了两种产品，又使水得到净化，其工艺流程如图 2-46 所示。

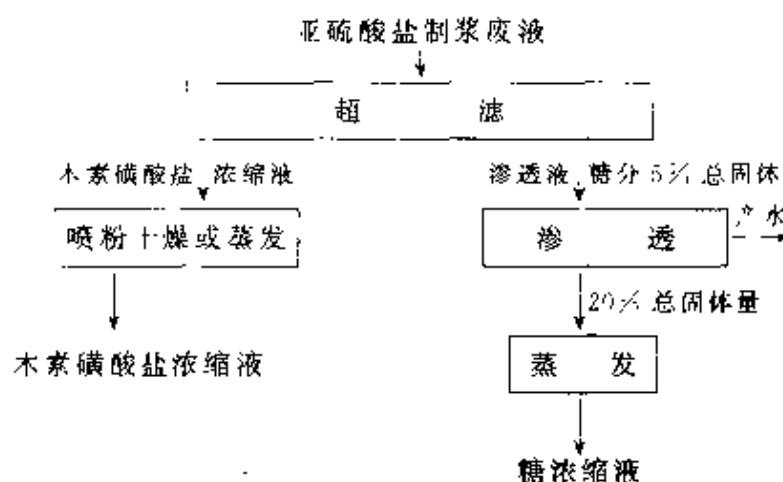


图 2-46 超滤-反渗透处理亚硫酸盐制浆废液工艺流程

超滤操作温度 30~50℃，压力为 2068kPa；反渗透操作温度为 30~35℃，压力为 4827kPa。

2. 超滤法处理漂白废水

硫酸盐法纸浆漂白废水连续经过砂滤，去除纤维成分。然后采用超滤法处理，浓缩液送到化学品回收装置，其中木素热值也可以得到回收。超滤法处理费用仅是混凝沉淀法的 40.5%。

3. 超滤法脱色

H. A. Fremont 等人利用超滤膜进行脱色，脱色率在 88%~98.3%。实际应用中，操作压力为 689.5kPa。其过水量大，约为

3.9m³/(m²·d)。但对制浆造纸废水, 设置预处理单元是必要的。

超滤法已用于生产规模处理E₁段废水, 如图2-47所示。1980年日本三洋国策造纸厂建立了工业性装置(桉木硫酸盐浆315t/d), 可降低色度90%。

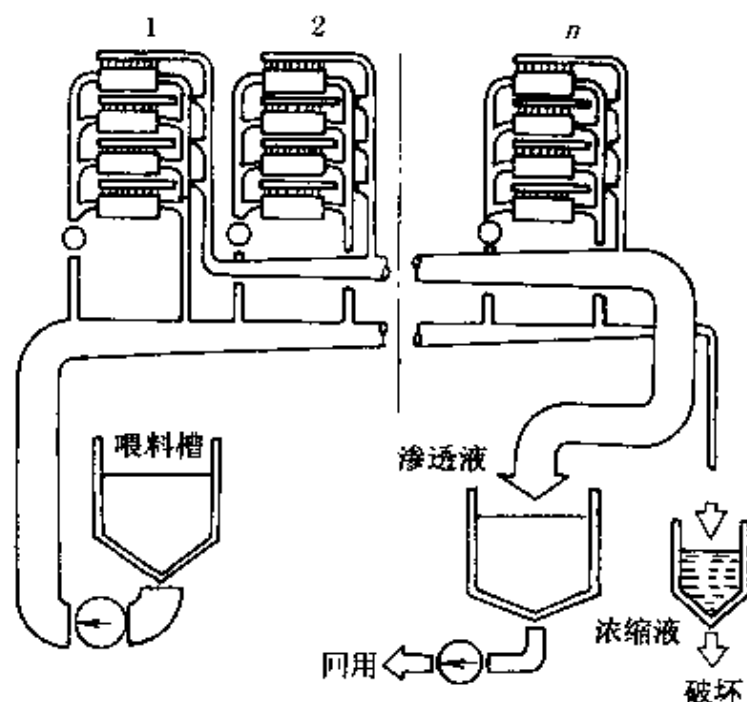


图 2-47 漂白废水超滤处理示意图

参 考 文 献

- 1 Springer A M. Indu. Environ. Control. Atlanta: Tappi Press. (Second Edn.), 1993
- 2 顾夏生等. 水处理工程. 北京: 清华大学出版社, 1985
- 3 杨学富等. 中国造纸, 1992, 11 (1): 70
- 4 Ramalho R S. Introduction to Wastewater treatment Processes, 2nd edn. New York: Academic Press, 1983
- 5 Metcalf & Eddy Inc., Wastewater Engineering: Treatment/Disposal Reuse, 2nd edn. New York: McGraw Hill, 1979, 201-221
- 6 Ziobro G. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1990, 10 (2): 151
- 7 Neilson A. et al. Tappi Journal, 1990, 73 (3): 239
- 8 Gergov M, Kangos A, and Kukkonen K. Tappi Environmental Conference, 1988: 443
- 9 Ackel C. Tappi Environmental Conference, 1987: 119
- 10 Hemberburger S. et al. Tappi Journal, 1988, 71 (11): 60

- 11 Coetzee B. Tappi Journal, 1985, 68 (4): 92
- 12 Ziobro G. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1990, 10 (2): 133
- 13 Saugier R and Vegega A Tappi Environmental Conference, 1991: 375
- 14 Roy-Accan L. Tappi Journal, 1991, 74 (9): 211
- 15 Smith J Edward. Tappi Environmental Conference, 1990: 101
- 16 Smith Peter W. Tappi Environmental Conference, 1990: 769
- 17 Dietrich M and Randall T. Environmental Progress, 1985, 4 (3): 171
- 18 Whiting P and Hayes E. Journal of Pulp and Paper Science, 1985, 11 (2): 17
- 19 Hynninen P. Tappi Journal, 1989, 12 (2): 167
- 20 Springer A M. International Environmental Conference, Oregon, USA, 1994
- 21 杨学富等. 环境科学学报, 1996, 16 (2): 162
- 22 蒋立人等. 制浆造纸工业污染防治. 北京: 轻工业出版社, 1985
- 23 杨学富等. 环境科学学报, 1998, 18 (1): 100
- 24 张自杰主编. 环境工程手册. 北京: 高等教育出版社, 1996
- 25 高以烜. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989.
- 26 张珂等. 造纸工业污染防治技术与环境管理. 北京: 轻工业出版社, 1988
- 27 安碧城译. 废水一级处理的进展, A. M. Springer. 见: 中国造纸展览会学术报告会论文集, 中国造纸学会, 1995, 11
- 28 造纸工业碱回收编写组. 造纸工业碱回收. 北京: 轻工业出版社, 1979
- 29 许保玖. 当代给水与废水处理原理. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 30 北京市环境保护科学研究所编. 水污染防治手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1989
- 31 冯敏主编. 工业水处理技术. 北京: 海洋出版社, 1992

第三章 好氧生物处理法

造纸工业中污染物浓度较低的废水一般可用好氧生物处理法以减少其中的 BOD_5 ，同时还可以消除对水生物的毒性，降低其发泡性，减少由于废水中无机涂料填充剂而产生的浊度，消除接纳水体中黏泥的产生。但此法对废水颜色的去除效果不大。

制浆造纸工业废水中最普通的好氧生物处理法包括：大型贮存氧化塘系统、曝气稳定塘系统、不同改进型活性污泥系统及土地处置系统等。此外，对于规模较小的造纸厂，生物转盘、生物滴滤池、接触氧化等好氧生物系统也有不同程度的应用。

第一节 微生物处理基础

生物处理法都是基于各种微生物群体 (Organisms) 的混合培养，这混合微生物群体包括细菌、霉菌、藻类、原生动物、轮虫、酵母菌及病毒。对去除水中有机物起主要作用的微生物是细菌。

每一种生物处理系统都是一个有生命的微生物群体系统，必须精心操作及控制，常常把这些系统视为不同的化学反应器。建造一个生化处理装置的主要设计目标是营造一个良好环境，有利于微生物在其中生长繁殖。这就需要供给它们足够的营养物质和氧气。保持水处理装置内温度为 $15\sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，pH 值为 $5\sim 9$ ，并且没有毒性物质。在生物处理中，在活的细胞里，同时进行着各种极不相同的多阶段的过程：氧化、还原、合成与分解等。

图 3-1 是表示一个细菌的细胞。细胞壁是最外层结构，用以保护细胞不受渗透压改变的影响，并固定细胞体的外形。细胞壁占细胞总质量的 $10\%\sim 40\%$ 。含在细胞壁内部的物质主要是细胞质。细胞质外表是粒状的，内含有核糖体 (Ribosomes)，它是合成蛋白质的地方，细胞质内也含有颗粒状的糖原 (Granules of glycogen)、脂类、

脂类、无机盐和水。细胞质被细胞壁内侧的细胞膜包围着。细胞膜的作用是控制物质进出细胞。物质的输送传递可以分为主动传递和被动传递两种方式。某些细菌的细胞内含有内生孢子 (Endospore)，它是圆形、椭圆形或圆柱形的抗逆性休眠体。芽孢壁厚而致密，折光性强，不易着色，通透性差，含水量低，酶含量少，代谢活力低，对高温、干燥、辐射、酸、碱和有机溶剂等杀菌环境有极强的抵抗力。能形成芽孢的细菌种类不多。这些细菌在不利的生存条件下，就转变成类芽孢体，在环境适宜时，芽孢萌发，生成新菌体。

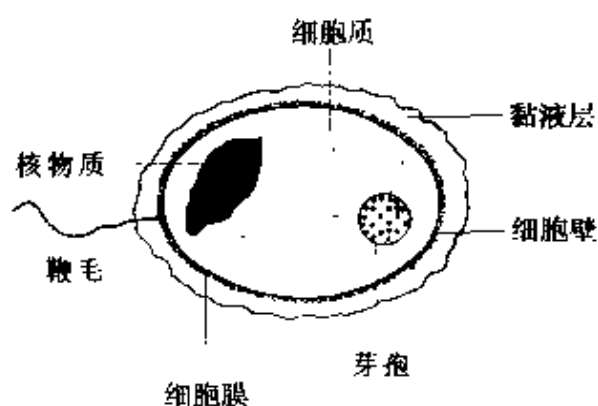


图 3-1 细菌的细胞示意图

核物质在细胞质内，具有双螺旋形脱氧核糖核酸 (DNA) 结构，是遗传变异的物质基础。某些细菌的细胞还生有鞭毛，是其运动器官。细胞壁外周围有黏液层，它是多糖类物质，是代谢产物。有些细菌黏液层之间能互相粘结起来，形成菌胶团 (Zoogloea)，是活性污泥的基本结构。如前所述，细菌是水处理中主要微生物，在氮不足或 pH 值较低时，会有真菌出现。真菌在水处理中是不希望出现的，因为它会影响生物质 (Biomass) 从出水中沉淀分离出来。但有时为了降解大分子物质，也还需要它们。藻类在氧化塘废水稳定化时有重要的作用。实际上，在废水好氧生物处理系统中包括由各种微生物群体组成的微生物群落。如果被处理的废水性质能维持广泛而多变的微生物群落的生存，从宏观上看，这个系统将是相当稳定的。然而，这是靠微生物之间一系列复杂的相互作用来实现的。其中包括互利共生和互惠共生作用。比如，造纸废水中纤维素降解过

程中，分解纤维素的微生物降解纤维素后，产生了被其他微生物所利用的葡萄糖，这是偏利共生的例子。一种微生物降解废水中的酚后，使其他的微生物免受酚的毒性作用而得以正常生存，这是偏利共生的又一例子。又比如，细菌降解有机物产生 CO_2 供藻类生长，藻类吸收 CO_2 后产生 O_2 供细菌利用，这是互惠共生的例子。

微生物之间也有另一种相互作用，是对抗性的相互作用。比如，某些微生物产生有机酸，使废水 pH 值下降，从而导致另一些微生物不能生存。这是一种对抗性相互作用，也称偏害作用。生化水处理中，一种主要的对抗性相互作用形式是捕食。许多原生动物与轮虫捕食细菌就是一例。

原生动物及轮虫是生物处理系统的指示生物。即系统运行状况可以从出现的原生动物和轮虫情况判断。在活性污泥法水处理中，如果原生动物和变形虫占优势，表明处理效果差；一般高负荷活性污泥处理系统中，原生动物草履虫占优势，表明处理效果不好。中等负荷活性污泥系统中，原生动物钟虫占优势，表明污泥沉降性及生物活性都良好。在氧化沟类型的延时曝气活性污泥法中，后生动物轮虫和线虫占优势，表明活性污泥性能正常。以上各种宏观表现除了与环境因素有关外，与微生物之间微观上的相互作用也是有一定关系的。

生物水处理是各种不同微生物种群的共同作用结果。但是，既然起主要作用的微生物是细菌的动态种群。故下面有必要着重讨论细菌细胞的增殖及其规律。

细菌是单细胞的，其形状可能是球形、棒状或螺旋形。细菌是通过细胞增殖的，即 1 个细胞分裂成两个新细胞。不同种群的世代时间不同，一般为 10min 到 3d 之间。如不受环境条件所限，增殖是相当快的。世代时间为 30min 的一个细菌，12h 内将增殖到 16 777 216 个。在实验室条件下，细菌增长曲线表示在图 3-2 中。

该曲线的 1~6 区段分别被定义为：生长滞后阶段、生长率上升阶段、生长率下降阶段、静态阶段、衰亡上升阶段和对数衰亡阶段。

在生长滞后阶段，细菌已适应新环境，恢复由于被接种到生长

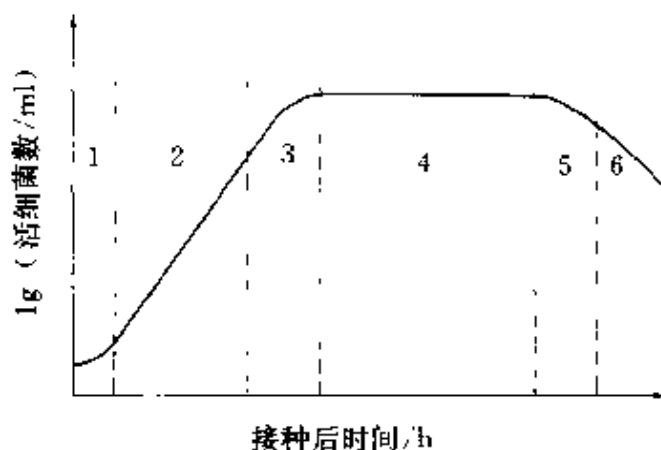


图 3-2 细菌个数增长曲线

介质中所受到的影响。接种量越大，滞后阶段越短。一旦适应了新的生活条件，细胞开始以最大速度生长，在不受基质与营养物限制时，细胞数量将随时间呈指数增加，细胞数量的对数随时间呈线性增加。在接近该阶段终点时，细胞生长速率开始下降，这是因为受到了某些因素限制。废水处理中，大多数情况下是由于基质浓度减少，或最终有毒产物积累所致。随着生长率下降，进入了细胞死亡速率等于增长速率这一阶段，即达到了静态阶段。随时间增加，环境变得越来越不利，衰亡速率大于生长速率时，达到了衰亡上升阶段，细胞的增殖很缓慢，细胞的死亡成了主要因素。

后两个阶段称为内源呼吸阶段。此时，微生物用自身储存的物质及部分死细胞作为食物，其内源呼吸的净效果是细胞总量减少。细胞内源呼吸衰减的速率基本上是恒定的，每天为 5%~20%。内源呼吸贯穿细胞增长的整个过程，但是在最后这两个阶段，由于生长停止，它变成了主导作用。

在废水处理系统中，生物处理的运行方式将决定这个装置中哪一个生长阶段是占主导地位的。如果细菌被混合培养在一个固定容积的废水中，并且废水样品被延时曝气，则生长曲线如图 3-3。

图 3-2 和图 3-3 不同，是因为前者是基于细胞数量的对数为纵坐标。而后者是细胞质量为纵坐标。两者的 1~4 区段细菌的增长特点是相同的。

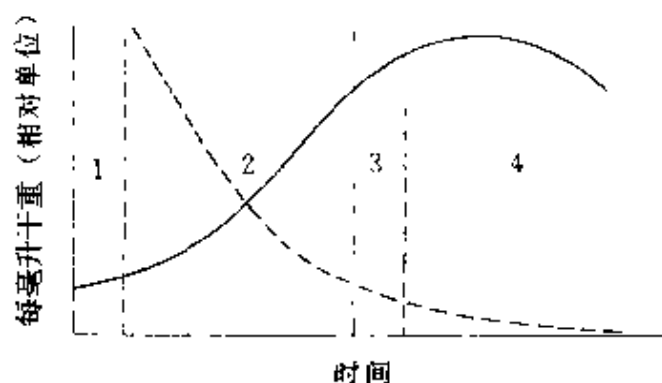


图 3-3 分批培养中细菌质量增长曲线

——生长曲线；-----底物浓度变化曲线

废水生物处理中，细菌能将溶解性有机物转化成细胞物质，伴随这一转化还将发生如下过程：①有机物通过细胞壁和细胞质膜转移到细胞质内；②细胞呼吸中，有机物氧化，导致高能磷酸化合物生成，然后将这一化合物作为细胞合成的能源；③一部分基质被转化成蛋白质与其他细胞物质，从细胞质中产生的废物被转移到细胞外。

上述过程中，伴随细胞内与细胞外的大量的生化反应，在这些反应中都涉及到有机催化剂，即酶（Enzymes）。对此有兴趣的读者可阅读有关的专门书籍。

第二节 细菌增长动力学

一、动力学方程

最普遍使用的描述细菌生长动力学规律的是 Monod 方程。根据这一方程，应有：

$$dS/dt = K_S X / (K_m + S) \quad (3-2-1)$$

式中 dS/dt —— 基质利用速率；

K —— 最大基质利用速率，也称速率常数；

K_s —— 基质利用速率，等于最大速率一半时的基质浓度；

X —— 微生物浓度；

S —— 基质浓度。

根据 K_s 与 S 的相对大小, 上式可改写成不同级数的动力学表达式。如果 S 远大于 K_s , 则上式变成:

$$dS/dt = KX \quad (3-2-2)$$

上式是零级反应。如果 K_s 远大于 S , 则上式可改写成:

$$dS/dt = (K/K_s)SX = K_1XS \quad (3-2-3)$$

其中 $K_1 = K/K_s$, 这是对基质为一级反应的动力学表达式。

二、影响细菌生长的因素

(1) 营养物及氧 细菌细胞内有 80%~90% (质量) 的水, 10%~20% 的干物质。干物质中, C、H、O、N、P 及 S 6 种元素的质量占 95%, 还有一定量的 Na、K、Mg、Ca、Fe 和少量的 Mn、Co、Cu、Zn 及 Mo。

这表明细菌生长需要大量碳, 利用废水处理中要去除的有机物作为碳源。这种细菌称为异养型细菌 (Heterotrophs)。利用 CO_2 作为碳源的细菌称为自养型细菌 (Autotrophs)。

H_2 和 O_2 都可以来自于水, 但是 O_2 的供给主要是来自由于曝气而溶解到水中的 O_2 。细菌包括好氧菌与厌氧菌, 前者仅能生活在有氧的环境中, 后者生活在无氧环境中。此外还有兼性菌, 它们在有氧与无氧环境中都能生存。

为使制浆造纸废水生物处理装置正常运行, 必须加入到废水中一定量的 N 与 P, 而 S、Na、K、Mg、Ca、Fe、Mn、Co、Cu、Zn 和 Mo 等, 通常是可以满足需要的。某些细菌需要维生素, 但大多数细菌可以制造自己所需要的维生素。

(2) 温度 细菌可分为嗜冷的 (Psychophiles)、嗜温的 (Mesophiles)、嗜热的 (Thermophiles)。嗜冷的能生存在 7~35℃, 适宜温度为 20~30℃; 嗜温的能生存在 25~40℃, 适宜温度为 30℃; 嗜热的能生存在 25~70℃, 适宜温度为 40~60℃。水处理装置中, 大多数细菌都是嗜温的, 如果温度低于 15℃或增到 37℃以上, 运行将是困难的。

(3) pH 值 好氧法水处理中,一般细菌种群在 $\text{pH}=5\sim 9$ 的环境中可以存活,但是,最适宜的 pH 值是在 $6.5\sim 7.5$ 之间。细菌周围环境的 pH 值是细菌生存并保持活性的重要条件。

(4) 毒物 毒物能毁坏细菌种群,产生毒性的化合物有酚、有机氯化物、氰化物、硫化物及重金属 (Pb、Cu、Ni、Zn 等)。当毒物的浓度高于某一个值后,细菌生长受到毒物的抑制,一般毒物的毒性作用与 pH 值、水温、溶解氧及有无其他毒物存在有关。多数情况下细菌可以通过驯化而适应毒物的存在。

第三节 废水好氧处理系统数学模式

一、悬浮生长系统的数学模式

通常,废水生物处理系统可以分为两种类型:一是固定生物膜系统,如滴滤池、生物转盘;二是悬浮生长系统,如曝气稳定池及活性污泥系统。因为制浆造纸工业废水处理中使用的主要是悬浮生长系统,所以下面将只建立悬浮生长系统的简单模式。

在废水生物处理系统中,单位容积内,微生物的增长率可以表示如下:

$$dX/dt = Y(dS/dt) - K_d X \quad (3-3-1)$$

式中 dX/dt ——微生物浓度的变化率;

dS/dt ——基质的利用速率;

Y ——降解单位质量的有机物产生的微生物的质量;

X ——处理系统内微生物的质量浓度;

K_d ——内源呼吸常数,即单位质量微生物单位时间内由内源呼吸而减少的量。

将上式两边除以 X , 则得:

$$(dX/dt)/X = [Y \times (dS/dt)]/X - K_d \quad (3-3-2)$$

设 $X/(dX/dt) = \theta_c$, θ_c 是体系中细胞平均停留时间,或污泥龄。设 $(dS/dt)/X = U$, U 反映了基质对微生物的比值,将 θ_c 与 U 代入上式,则得:

$$1/\theta_c = Y \times U - K_d \quad (3-3-3)$$

这个方程可以应用于所有悬浮生长生物处理体系中。它表明了两个可控制参数，即细胞停留时间 θ_c 和食物与微生物的比值 U ，以一个固定方式相关联的，并且一个改变则会影响另一个。废水处理工艺设计中，只能决定其中的一个参数，另一个则由 (3-3-3) 式计算。

二、曝气稳定池的简单数学模式

图 3-4 是完全混合曝气稳定系统的流程图。

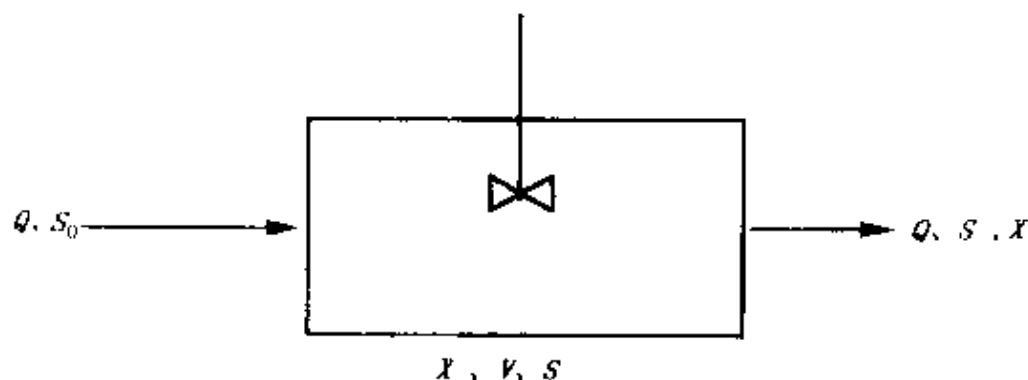


图 3-4 曝气稳定系统流程

图中 V —— 池子容积；

X —— 微生物质量浓度；

Q —— 废水的体积流量；

S_0 —— 基质进口浓度；

S —— 基质出口浓度（也即曝气池内基质浓度）。

设 θ 为水力池内停留时间，则 $\theta = V/Q$ 。

设系统细胞平均停留时间是 θ_c ，则有：

$$\theta_c = \text{反应器内细胞质量} / \text{细胞的流失速率} = VX/QX = V/Q$$

(3-3-4)

式 (3-3-4) 表明，在完全混合系统内，水力停留时间等于细胞平均停留时间。这种系统是唯一的 $\theta = \theta_c$ 的系统。或者说，对于其他类型生物处理系统，不可能有这种关系。

对图 3-4 所示系统内的微生物作质量平衡:

质量变化速率 = 净增长速率 - 质量外流速率

由式 (3-3-1) 得到:

$$V(dX/dt) = [Y(dS/dt) - K_d X]V - QX \quad (3-3-5)$$

为实现稳定操作, 则应有 $dX/dt=0$, 因此得到:

$$[Y(dS/dt) - K_d X]V = QX$$

或

$$\begin{aligned} Q/V &= Y(dS/dt)/X - K_d \\ 1/\Theta &= Y \times U - K_d \end{aligned} \quad (3-3-6)$$

式 (3-3-6) 与式 (3-3-3) 相同, 但式 (3-3-6) 推导过程仅适用于完全混合曝气池。

为将上述诸概念与系统去除率关联起来, 设去除率为 E , E 可按式求出:

$$E = (S_0 - S)/S_0 \quad (3-3-7)$$

其中 S_0 与 S 分别为进水和出水基质质量浓度。将 Monod 方程: 改写为

$$(dS/dt)/X = U = KS/(K_s + S) \quad (3-3-8)$$

则得:

$$S = UK_s/(K - U) \quad (3-3-9)$$

将式 (3-3-9) 代入式 (3-3-7) 中, 则得到基质与微生物的比表示的系统去除效率, 即:

$$E = [S_0 - UK_s/(K - U)]/S_0 \quad (3-3-10)$$

根据式 (3-3-3), 由 Θ 代替上式中的 U , 则有:

$$E = \{S_0 - K_s(1 + K\Theta_c)/[\Theta_c(YK - K_d) - 1]\}/S_0 \quad (3-3-11)$$

式 (3-3-11) 表明, 对所讨论的系统去除效率取决于细胞平均停留时间, 也是取决于水力停留时间, 因为在这一系统中二者是相等的。如果动力学系数及去除率一定, 则系统容积的大小就可以被确定了。

每单位时间的污泥产生量是可以计算的。对这一系统, 通常没

有沉淀澄清作用，所以出水中悬浮固体浓度也可以计算。

对于一定时间 Δt ，则有：

$$\begin{aligned}\Delta S / \Delta t &= Q(S_0 - S) / V \\ &= (S_0 - S) / \theta_c\end{aligned}\quad (3-3-12)$$

又由 $dX/dt = Y(dS/dt) - K_d X$ 得：

$$1/\theta_c = Y(dS/dt)/X - K_d$$

或者

$$1 = [(YdS/dt)/X]\theta_c - K_d\theta_c$$

把上式两边同时乘以 X ：

$$X = (YdS/dt)\theta_c - K_d\theta_c X \quad (3-3-13)$$

$$\text{求解 } X: \quad X = Y(dS/dt)\theta_c / (1 + K_d\theta_c) \quad (3-3-14)$$

将式 (3-3-14) 中 dS/dt 近似视为 $\Delta S/\Delta t$ ，并用 (3-3-12) 的 $\Delta S/\Delta t$ 关系代入上式，则有：

$$X = Y(S_0 - S) / (1 + K_d\theta_c) \quad (3-3-15)$$

式 (3-3-15) 给出了出水中微生物质量浓度的表达式。再用流量与 X 相乘，则可以得到污泥总产量。上式表明，产生的污泥量与得率 Y 、基质去除量、内源呼吸及系统停留时间有关。

表 3-1 给出了硫酸盐法制浆造纸废水好氧生物处理的动力学系数，这些系数是根据国外的 6 个制浆造纸厂的现有的运行数据整理得到的。

表 3-1 动力学系数

系 数	系 数 值	系 数	系 数 值
$K_d \text{ d}^{-1}$	2.24	$Y/\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.4
$K_d \text{ d}^{-1}$	0.12	$K_s/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	150.0

三、活性污泥系统的数学模式

活性污泥系统与曝气稳定池不同，活性污泥系统悬浮固体在二

次沉淀池中分离，并回流到曝气池内，图 3-5 是最简单的活性污泥系统。

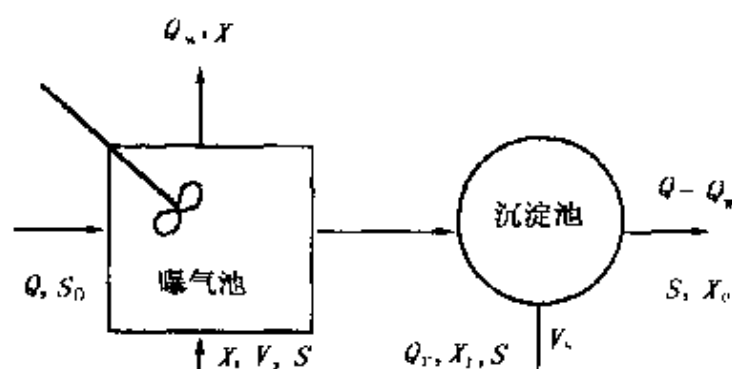


图 3-5 简单的活性污泥系统示意图

图 3-5 中所注出的 Q_w 与 Q_r 分别表示排出与回流液流量； X_r 与 X_e 分别表示单位体积回流液与二沉池排出液中微生物质量， V_s 表示二沉池容积。余者同图 3-4。本系统由于包括一个沉淀池而复杂了。但是，可以假定，沉淀池仅有对固体物质的分离作用，而不考虑可能发生的基质去除作用。在计算系统的细胞平均停留时间时，仅考虑曝气池的容积，将沉淀池只视为一个贮水池，其中部分固体被返回以维持曝气池内固体浓度水平。

活性污泥系统水力停留时间为 θ ，则

$$\theta = (V_s + V) / Q = V_s / Q \quad (3-3-16)$$

式中 V_s ——系统总容积。

反应器水力停留时间为 Θ ，则

$$\Theta = V / Q \quad (3-3-17)$$

细胞平均停留时间 Θ_c 由质量平衡关系给出，即：

$$\Theta_c = V X / [Q_w X + (Q - Q_w) X_e]$$

如果沉淀池操作完善， $X_e = 0$ ，则：

$$\Theta_c = V / Q_w \quad (3-3-18)$$

可见，对图 3-5 所示系统，在理论上， Θ_c 和 Θ 能够分别控制。

为了把过程的效率与动力学系数、水力停留时间及细胞平均停留时间的关系建立起来，下面作系统的质量平衡：

细菌质量积累速率 = 细菌流入速率 - 细菌流出速率 +
系统内净增长速率

上式的数学表达式为：

$$VdX/dt = QX_0 - [Q_w X + (Q - Q_w)X_c] + Vr_g \quad (3-3-19)$$

式中 r_g 微生物的增长速率，

X_0 单位体积进水中的微生物质量。

如果 $X_0 = 0$ ，而且稳态时， $dX/dt = 0$ ，因此有：

$$Q_w X + (Q - Q_w)X_c = Vr_g \quad (3-3-20)$$

又

$$r_g = Y(dS/dt) - K_d X \quad (3-3-21)$$

所以：

$$[Q_w X + (Q - Q_w)X_c]/V = Y(dS/dt) - K_d X \quad (3-3-22)$$

上式两边同除以 X ，得：

$$[Q_w X + (Q - Q_w)X_c]/VX = Y(dS/dt)/X - K_d \quad (3-3-23)$$

上式左边等于 $1/\theta_c$ ，又 $(dS/dt)/X = U$ ，所以得到：

$$1/\theta_c = YU - K_d$$

可以近似地用 $\Delta S/\Delta t$ 代替 dS/dt ，于是有：

$$dS/dt = \Delta S/\Delta t = (S_0 - S)/\theta \quad (3-3-24)$$

把 U 定义式代入 $1/\theta_c = YU - K_d$ 中，则得到：

$$1/\theta_c = [Y(dS/dt)/X] - K_d = [Y(\Delta S/\Delta t)/X] - K_d \quad (3-3-25)$$

也可以写成：

$$1/\theta_c = (Y/X)[(S_0 - S)/\theta] - K_d \quad (3-3-26)$$

由式(3-3-26)可得：

$$S_0 - S = \left(\frac{1}{\theta_c} + K_d \right) \theta X/Y \quad (3-3-27)$$

进而可得到去除率 E ：

$$E = \frac{S_0 - S}{S_0} = \left[\frac{1}{\theta_c} + K_d \right] \theta X / S_0 Y \quad (3-3-28)$$

可见,这一系统去除率取决于水力停留时间与细胞停留时间。大幅度增加微生物量 X 、在低水力停留时间 θ 下,有可能得到较高去除率 E 。

系统达到稳定状态时,系统内微生物量是恒定的,产生的微生物量应作为剩余污泥被排出。即:

$$\begin{aligned} \text{污泥增长速率} &= \text{污泥排出速率} \\ [Y(dS/dt) - K_d X_m]V &= QX_m \end{aligned} \quad (3-3-29)$$

式中 X_m 为废水通过反应器时,新增长的固体浓度。由于 $\theta = V/Q$, 则上式可改写成:

$$Y(dS/dt) - K_d X_m = X_m / \theta \quad (3-3-30)$$

所以可解出 X_m :

$$X_m = [Y(dS/dt)\theta] / (1 + K_d\theta) \quad (3-3-31)$$

dS/dt 近似表示为 $(S - S_0)/\theta$, 所以 X_m 又可表示为:

$$X_m = [Y(S - S_0)] / (1 + K_d\theta) \quad (3-3-32)$$

必须排出的剩余污泥量为:

$$QX_m = [Y(S - S_0)Q] / (1 + K_d\theta) \quad (3-3-33)$$

上式反映污泥处理量给水处理装置带来问题的大小。

曝气稳定塘和活性污泥系统也都可以在推流模式下操作,而不是单一的完全混合运行模式。推流系统的不足之处是对于冲击负荷的承受能力较差。

对推流系统,数学上比较复杂,但应用 Monod 动力学,导出类似于式 (3-3-3) 的方程如下:

$$1/\theta_c = [YK(S_0 - S)] / [(S_0 - S) + (1 + \alpha)K_s \ln(S_0/S)] + K_d \quad (3-3-34)$$

式中 S_0 ——入口水中基质浓度;

S ——流出水中基质浓度;

S_1 ——推流反应器中基质浓度,即入流加循环的混合液浓度。

$S_1 = (S_0 + \alpha S) / (1 + \alpha)$, α 为循环比。关于推流系统更详

细的模式,请参考相关文献。

四、复杂化的数学模式介绍

水污染研究国际协会 (International Association of Water Pollution Research) 组织力量利用已有的知识成果形成了一个便于应用的数学模式,称为 SSSP (Simulation of Single-Sludge Process) 模式, Clemson 大学的 Steven Bridstrup 等人将该模式制成一个程序设计手册 (Software support manual), SSSP 模式是模拟于碳氧化、氮硝化和脱硝的单级活性污泥工艺。它可以用于大多数的活性污泥系统。此模型可使设计者很方便地去选择运行方案及设备构型。

接着又出现了 FTM 模型 (Fate-in-treatment Models), 整个模式超出 BOD 及氮的排放水平问题的考虑, 还注意到了有毒物质在处理过程中的“命运”。这个模式包括的机理有: 挥发作用、汽提作用、生物降解作用, 以及它们的综合作用。这个模式的早期形式是 Blackburn 模式, 它将上述每个可能发生的作用的速率加合, 视为去除速率, 并借以预测去除率。该模式不是以质量平衡法为基础, 在速率测试方法上也有局限性, 于是出现了 Barton 模式, 其中加入了质量平衡手段, 常用于制浆造纸废水处理的工程设计中, 是粗选设计方案的良好工具。但它主要适用于含可生物降解化合物的废水。后来又出现了 Weber 模式、Clark 模式及 Govind 模式, 它们各具特色。

这些模式对废水生物处理系统最终结果的预测是很有用的。尽管这一模式应用中所涉及数据的测量并不容易, 但只要查阅相关资料, 许多数据是可以找到的。

第四节 氧传递与曝气器

供给处理系统足够的氧气量是好氧生物法的基本条件。在悬浮生长系统内, 向曝气池鼓入空气 (或氧气) 泡, 氧气分子由气泡内转入水中, 再传入微生物体内, 才能发生生物氧化作用。可见选择良好曝气器, 强化氧气传递过程, 对提高反应效果、减少动力消耗是十分重要的。

一、氧传递

Lewis 和 Whitman 的双膜理论是描述气液传质过程特点的简单方式。图 3-6 可以说明气液传质过程中所涉及的一些概念。

图 3-6 中表示的是气相向液相的物质传递,在这一过程中,气体分子必须通过气相滞流层和液相滞流层,传到液相湍动的主体中。这两个滞流层阻碍着物质传递。如果气体在液相中溶解性较好,那么气体滞流层将是传质的主要阻力;如果气体在液相中溶解性差,那么,液膜将是主要阻力;如果上述两种情况都不是十分典型的情况下,2个膜的阻力将都是同等重要的。

传质速率 dm/dt 正比于气体在液相中的饱和浓度 C_s 与液相中实际浓度 C 之差,所以有:

$$dm/dt = KA(C_s - C) \quad (3-4-1)$$

式中 A —— 扩散面积;

K —— 常数。

又 $dm/dt = VdC/dt$

式中 V —— 曝气池中水的体积;

dC/dt —— 浓度的变化率。

由上面二式可得到:

$$dC/dt = K(A/V)(C_s - C)$$

定义 KA/V 为 K_{La} , 于是有:

$$dC/dt = K_{La}(C_s - C) \quad (3-4-2)$$

式中 K_{La} —— 总质量传递系数。

假定总质量传递系数是常数,积分式 (3-4-2)。并且考虑到在 $t=0$ 时, $C=C_0$, $t=t$ 时, $C=C_t$, 得到:

$$(C_s - C_t)/(C_s - C_0) = e^{-K_{La}t} \quad (3-1-3)$$

或者写成

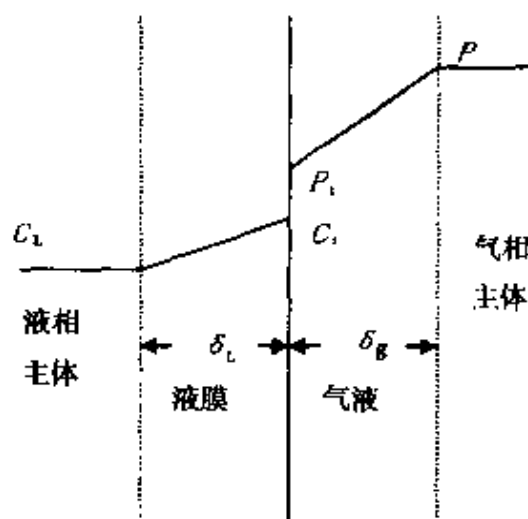


图 3-6 双膜传质模式

C_s — 液相主体中氧浓度; δ_L — 液膜厚度;

δ_g — 气膜厚度; C_i — 气相界面上氧浓度;

P_i — 与 C_i 平衡的氧分压;

P — 气相主体中氧分压

$$\ln \frac{(C_s - C_t)}{(C_s - C_0)} = -K_{La}t \quad (3-4-4)$$

测定 O_2 浓度随时间变化关系，构造一个比值关系： $(C_s - C_t) / (C_s - C_0)$ ，以 $\ln(C_s - C_t) / (C_s - C_0)$ 对 t 作图，所得直线的斜率即是 K_{La} 。

“ a ” 为单位体积水中的气泡表面积，对于同样体积的气体，气泡体积越小，传质速率越高。 K_{La} 随温度上升而增加，但是总传质速率可能随温度增加而减少，因为温度升高时 C_s 减少了。 K_{La} 与温度关系可以写成：

$$(K_{La})_T = (K_{La})_{20}(1.02)^{T-20} \quad (3-4-5)$$

式中 $(K_{La})_{20}$ 20℃ 时总质量传递系数；

$(K_{La})_T$ T ℃ 时总质量传递系数；

T 温度，℃。

表面活性物质能影响 K_{La} ，所以通过实测 K_{La} 是必要的。

二、曝气器

在废水生物处理系统中有两类曝气器，即扩散器及表面曝气器。扩散器系统既可产生粗气泡，也可产生细气泡。粗气泡系统传递空气量是水的 4%~8%（体积比），而细气泡系统则为 8%~12%。

表面曝气器效率要高于扩散曝气器。前者平均效率为 85%~97%，后者为 70%~75%。即使是细气泡扩散器系统，其效率也远低于表面扩散器。所以，国外的许多制浆造纸厂水处理装置都使用表面曝气器。

表面曝气器的性能常常用 N 值来评价：

$$N = N_0 [(C_w - C_1) / 9.17] 1.02^{T-20} \alpha \quad (3-4-6)$$

式中 N ——操作条件下曝气器的氧传递能力，kg/(kW·h)；

N_0 ——20℃ 时海平面上溶解氧浓度为 0 的自来水中的曝气器氧传递能力，或称标准氧负荷，kg/(kW·h)；

C_w ——废水的饱和氧浓度，mg/L；

C_1 ——废水的实际氧浓度，mg/L；

α —— $K_{La}(\text{废水}) / K_{La}(\text{自来水})$ 。

对于一般制浆造纸废水， N 值约为 $0.9 \sim 1.3 \text{ kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。

制浆造纸废水处理中选用的曝气器大多数用低速或高速表面曝气器。一般认为低速者有较高的氧传递能力。大的低速的叶轮表面曝气器与高速表面曝气器相比，具有更为有效的混合作用，但前者有齿轮变速箱，要定期维修；然而由于其尺寸大，因此维修工作不得不在其工作现场进行。曝气器正常维护下寿命为 $5 \sim 10 \text{ a}$ 。

刷式曝气器（如图 3-7）常用于氧化沟。这种曝气器有很高的氧传递速率。

涡轮曝气器是把扩散曝气器与表面曝气器的特点结合起来的产物，能直接把空气引入叶轮下面，并被分散到整个系统。其功率较大，混合效果好。

射流曝气器是由泵的作用把空气与水一起打入曝气池并产生混合作用。

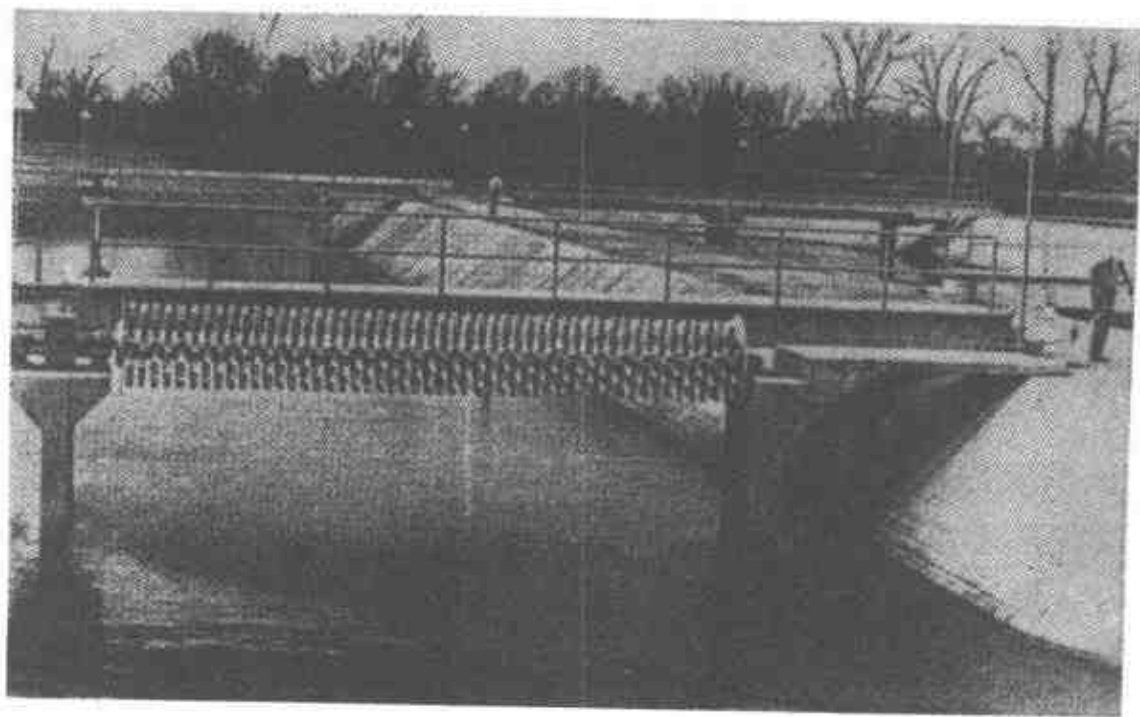


图 3-7 刷式曝气器

第五节 各种不同生物处理系统运行经验

一、贮存氧化池

最早的工业废水处理系统是贮存氧化池系统，至今仍有很大的

应用价值。它的产生是适应在河水枯水季节限制废水排到河中的需要。土地便宜的地方,可以建造大量贮存池,池中营造了微生物生长良好的环境。以保证生物处理的完成。在 BOD 负荷 $0.012 \sim 0.014 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,停留时间 $20 \sim 60 \text{ d}$, BOD 可去除 $50\% \sim 90\%$ 。

该系统有两个主要优点:其一是可以接受因事故临时排放的、超过设计处理能力的废水而产生的冲击负荷;其二是没有机械设备维护问题。现已开发出贮存氧化系统的设计程序。目前贮存氧化系统常常与其后面的高效处理设施相配合使用,如与曝气稳定塘等配合使用,以便达到更好的排放水平。

二、曝气稳定塘

(一) 曝气稳定塘的运行经验

世界上最大的曝气稳定塘 (Aerated Stabilization Basin, 简称 ASB) 系统用于处理造纸工业废水,有较高系统负荷和较高反应速率。为了适应这一特点,必须设置表面曝气器,并供给充足的营养物。对高速率活性污泥系统,一般要按 $\text{BOD}_5 : \rho(\text{N}) : \rho(\text{P}) = 100 : 5 : 1$ 的比例加入营养物,然而按这样的比例加入的营养物对 ASB 系统来说是属上限。因为废水在系统内停留时间越长,营养物要求水平越低。甚至有许多工厂凭经验,完全不加磷;至于营养物氮,在停留时间为 4 d 时,按 $\text{BOD}_5 : \rho(\text{N}) = 50 : 1$ 的比例投加,在停留时间为 $10 \sim 15 \text{ d}$ 时,按 $\text{BOD}_5 : \rho(\text{N}) = 100 : 1$ 的比例投加。一般典型 ASB 系统, $\text{BOD}_5 : \rho(\text{N}) : \rho(\text{P})$ 的最小比例是 $100 : 2.5 : 0.5$ 。 NH_3 及磷酸是通常加入的营养物质。在制浆造纸工业废水处理中,停留时间一般为 $5 \sim 10 \text{ d}$ 。但也有停留时间高达 15 d 的系统,其 BOD_5 去除率可达 $80\% \sim 90\%$ 。出水中 BOD_5 约 30 mg/L 。

为保证处理效率,就要保持塘内溶解 O_2 在 0.5 mg/L 以上,而且不允许废水短路流出。去除 1 kg BOD 要供给 $1.1 \sim 1.3 \text{ kg O}_2$,多数 ASB 是使用机械曝气装置,有低速表面曝气器,也有高速表面曝气器。一般认为,高速直接转动曝气器比低速齿轮转动曝气器维护费用低。如果塘是形状不规则的或很深(一般水深大于 6 m 时),应该使用扩散曝气器,但需要较高的功率。

设计一个良好的曝气器，每消耗 $1\text{kW} \cdot \text{h}$ 的电能，能使 $1.01 \sim 1.26\text{kg}$ 的 O_2 溶解在废水中。工业上倾向于用较少个数的较高功率的曝气器，这样可以减少投资和减少维护工作量。一般多用功率为 $56 \sim 71\text{kW}$ 的曝气器。除了满足溶解氧的需要外，还必须提供足够动力来维持 ASB 系统处于完全混合状态，以防固体悬浮物沉淀。

图 3-8 给出不同长/宽比不同混合状态的 ASB 所需功率。

据估计，ASB 系统约有 50% 的投资用于曝气器上。曝气器动力消耗及维护费用占运行费用的大部分。

多数 ASB 系统不设置二沉池，没有污泥产生，这是 ASB 独特的优点。少量不能被氧化的物质随水排出塘外。ASB 系统的 BOD 负荷率必须低于 $0.22\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，以保证产生较少的生物悬浮固体，通常，每去除 1kgBOD 产生生物悬浮固体为 $0.1 \sim 0.2\text{kg}$ 。在 $20 \sim 43^\circ\text{C}$ 下，一般出水的悬浮固体浓度仅为 50mg/L 。

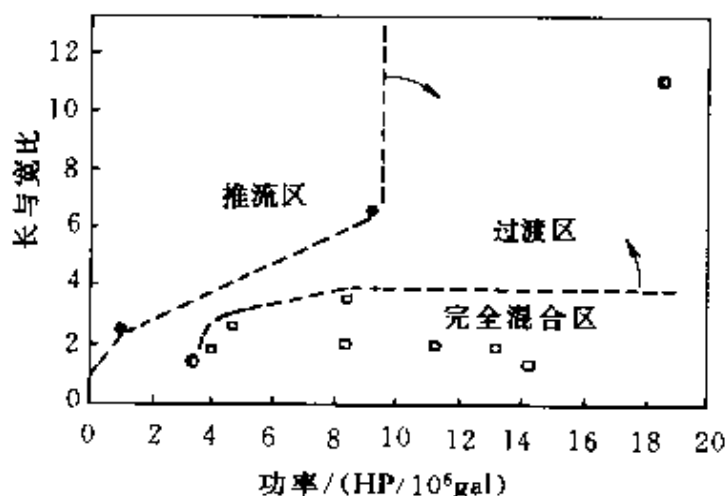


图 3-8 不同长宽比的曝气稳定塘的功率

($1\text{gal} = 0.0045\text{m}^3$, $1\text{HP} = 0.7457\text{kW}$)

一个工厂，在冬季， 18°C 时，BOD 去除率 83%，每去除 1kgBOD ，产生 0.33kg 生物悬浮固体。在夏季平均气温 29°C ，BOD 去除率 87%，每去除 1kgBOD 产生 0.22kg 生物悬浮固体。由此，可以看出不同温度下，生物悬浮固体的产生量有差异。

于 ASB 中产生的生物悬浮固体在传统的澄清设备和机械过滤设备中，通常得不到满意的去除效果，在理论上，利用化学混凝和

机械过滤相结合的办法是有可能去除这些固体的，但费用太高。

来自漂白硫酸盐浆厂的废水，经 ASB 处理后的出水情况研究表明：加入 $400\sim 700\text{mg/L}$ 铝盐及 $3\sim 5\text{mg/L}$ 非离子型高聚物，固体物质会发生化学絮凝，并可被有效地去除。但是，混凝处理中不仅产生的污泥体积大，而且脱水比活性污泥还要难。这说明产生的新问题比原来要解决的问题更难解决。在试验中改用 2 层滤料（砂子和无烟煤）过滤，结果表明，过滤作用从 ASB 出水中去除了 37% 的悬浮固体物质。实际上，并没有发现一则关于 ASB 排出水中生物悬浮固体使接纳水体中产生问题的报道。研究表明，ASB 排出水进入水体后，在混合段以外区域，这些悬浮固体是很少能检测到的。有许多工厂在 ASB 后加个静沉池，预防生物悬浮固体排入接纳水体问题的发生。

系统温度较低时，BOD 去除效率会下降。低于 18°C 时，BOD 的去除率将会降到 50%。温度敏感性是 ASB 处理系统的主要不足。可以认为，微生物去除可溶性 BOD_5 为一级动力学反应。计算可知，温度下降 10°C ，需要停留时间增加 35%，才能使出水的 BOD_5 保持不变。低温的负面影响由增加停留时间而使其达到最小。较深的池子，热损失较少，有助于保持较高的温度。

ASB 设计及系统运行特点，文献上已有许多讨论。当有充分的土地可利用时，宁愿用 ASB 系统，因为它不仅在废水水量波动条件下工作时仍然有很好的水处理效果，而且投资与运行费用方面也都优于某些高效生物法。

近年来，ASB 法又有了改进，为了防止 ASB 系统内水流的不均分布问题，产生了池内加隔板的措施。还应用了分级曝气的运行方式。即在 ASB 池内有 2 个曝气区和 1 个沉淀区。第一曝气区内，维持溶解氧浓度大于 1.0mg/L ，用于最大限度地去去除 BOD；第二曝气区，维持溶解氧浓度低于 3mg/L ，沉淀区不曝气，是为了捕集悬浮固体。沉淀污泥应定期清理，因为它不仅影响水流分布，而且污泥还是吸收营养物的“海绵体”，能够吸收大量氮与磷。

前述世界上最大 ASB 造纸废水处理系统，占地面积达 $9.0\times$

10^3m^3 以上，13 个功率为 0.75kW 的曝气器，处理水量为 $3.5 \times 10^5\text{m}^3/\text{d}$ ，平均去除率 86% 。有条件的地区，此法仍有一定应用前景。

(二) 曝气稳定塘内的水力条件的确定

大多数造纸厂的废水量通常是很大的，每小时排放量可以高达数千立方米。废水好氧处理所需的池或塘容积从数千立方米到数十万立方米。在工程中，这么大容积池或塘的曝气与混合是个值得研究的问题。首先，这是因为其流场是“浅流”型，即具有很大表面积，而水深度很小；其次，还因为不管是能耗还是日常的维护都要求是高效而经济的。应将塘视为一个连续操作的生物反应器，恒速供给其废水，塘内有多种群的微生物。为了达到排放废水水质的要求，必须解决两个问题，其一是使废水中生物降解特性与塘内水力条件相匹配，其二是开发低能耗高效率的曝气与混合工艺。

一般好的生物降解过程必然产生高浓度的生物质，然而这些生物质还要进一步处理，所以产生高浓度生物质是不利的。现已开发出基于合理应用生物反应的方法，使污染物降解，而随后又确保生物质自身消化。

综上所述，确定废水的生物降解动力学特点是最基本的最主要的工作。

实际上，废水的化学组成及废水处理塘中微生物的类型一般都是复杂的、未知的，因此，上述的生物降解动力学必须通过实验来确定。

首先，选择与所处理废水相适应的微生物。为此，从处理同样废水（或城市污水）的装置中，取回少量微生物，与要处理的废水混合若干时间（驯化预培养）。然后，将所得到的培养试样在间歇式曝气反应器内培养。这样就可以确立这种废水的生物降解动力学，生物降解过程可以用降解的 BOD 或 COD 描述。

图 3-9 是表示造纸废水生物降解动力学的特点。图中污染物降解速率曲线形状表明，一部分污染物（约 60% ）容易生物降解，而其余部分需要较长时间才能转化。

确定最适宜的水力条件是设计氧化塘所必需的。对于生化反应，

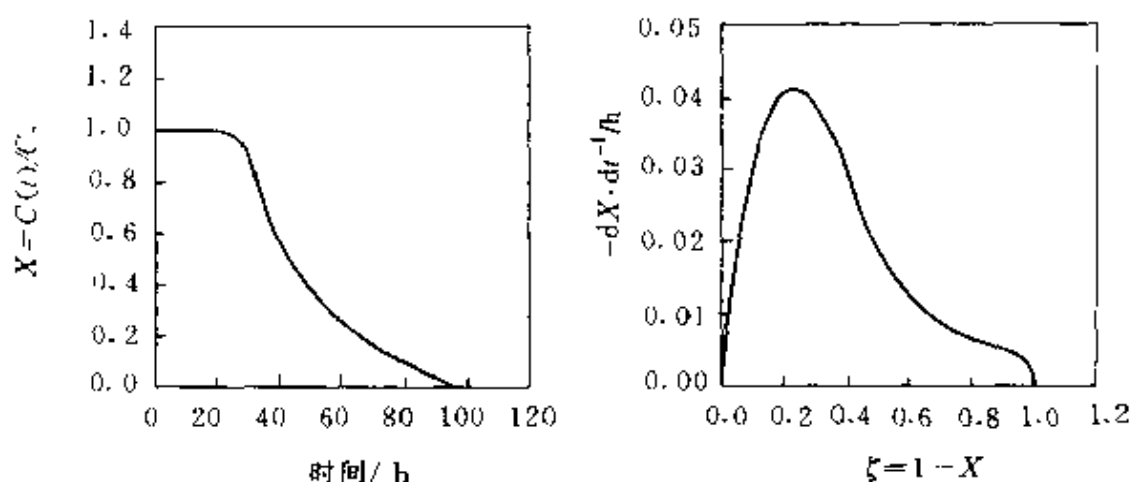


图 3-9 造纸废水降解动力学特点

C_0 —废水中污物初始浓度； $C(t)$ —废水中 t 时刻污染物浓度；

ζ —废水中污染物转化率； X —废水中污染物残留率

氧化塘应被视为容积为 V 的反应器，流入反应器废水的稳定流量为 Q ，则在反应器内质点的平均停留时间为 V/Q ，对于任何理想水动力学特点，在氧化塘出水转化率为 ζ_R 时，所需的水力停留时间 Θ 都可以根据降解动力学推导出来，对于其中完全混合型反应器，则有：

$$\Theta = \{1/[dX/dt|_{\zeta_R}]\} \zeta_R \quad (3-5-1)$$

对于推流反应器，则有

$$\Theta = \int_0^{\zeta_R} \{1/[dX/dt|_{\zeta_R}]\} d\zeta \quad (3-5-2)$$

使用图 3-9 中的数据，水力停留时间的计算结果表示在图 3-10 中。由图 3-10 可以看到，如需要转化率小于 45% 时，对于完全混合反应器，则需要较低的停留时间；对于较高的转化率，推流反应器则更有效。

基于上述原因及生化反应的特点，曝气塘最适宜的结构形式是完全混合式反应器与随后的推流反应器系统的串联结合。这种结合，就使得完全混合式反应器内微生物的最适宜的自动催化作用得到满足，使得推流式反应器可以增加生物降解率，减少污泥产量。

为实现最适宜的水力条件，应用射流作用是有效的。射流作用可以保证反应器内充分混合，这是由于射流产生的对流现象和扩散

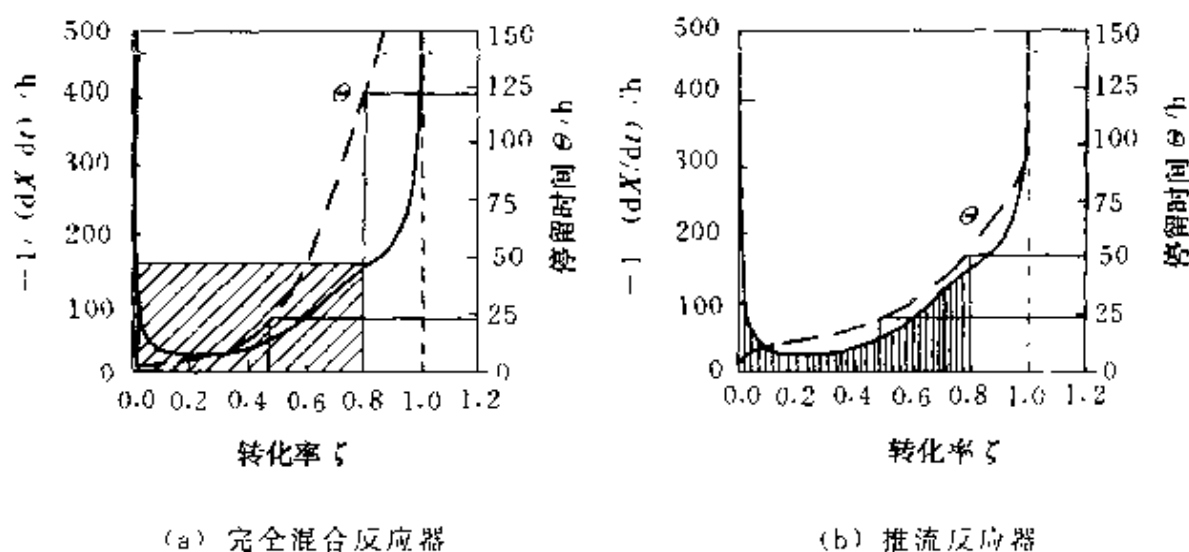


图 3-10 停留时间计算

现象所致。Simon 及 Fonada 已证明，使用不稳定射流，会使混合作用得到进一步改善。图 3-11 表示一个射流偏转器会很容易产生这样的不稳定射流。这个设备内部有流体通道，稳定供给的水根据两个压力控制阀的压力平衡，直接流向其中一个出口喷嘴。因为内部压力比大气压力低，所以空气被吸入，产生二相射流，这个装置有助于废水的分散，而且也有曝气作用。其吸入的空气流量接近于废水的流量。

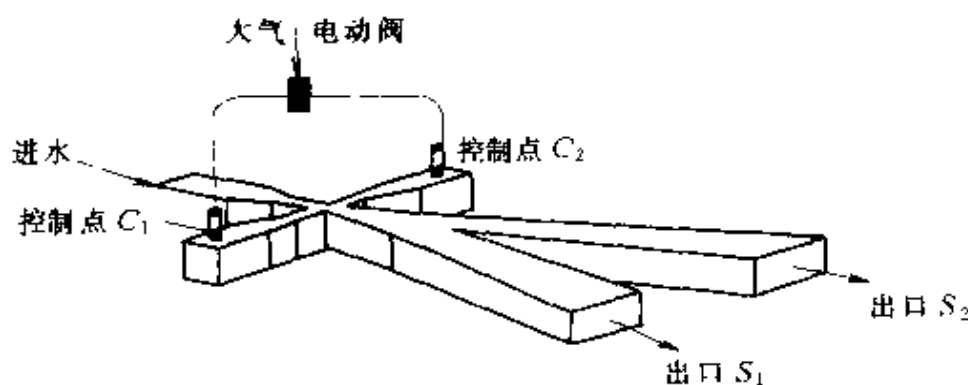


图 3-11 射流偏转器示意图

两个出水喷嘴的最大切换频率取决于处理单元的大小，不管偏转器尺寸大小，压头损失一般均约为 $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。它能有效地分散废水的流量范围为 $1 \sim 500 \text{ m}^3/\text{h}$ ；功率消耗为 $20 \sim 10\,000 \text{ W}$ （泵效率

为 0.7)。

氧化塘内曝气是最重要的过程，为供应氧，开发了一种新型的水力射流器（如图 3-12 所示）。

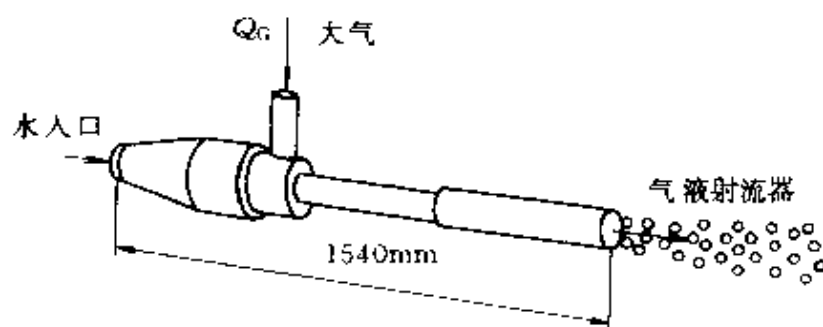


图 3-12 工业水力射流器示意图

它主要用于改善空气的吸收效率，这个装置如同文丘里管一样。但是其气液比 Q_G/Q_L 更高。由于具有能够产生强烈的文氏缩脉的几何结构，使压力降到大气压以下，空气被自然吸入。对一个工业水力射流器，如果进水压力为 $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，则水与空气流量分别可达到 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 与 $210 \text{ m}^3/\text{h}$ ，水力比能为 $26 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ （空气）。对各种类型的曝气器，实际氧转移速率主要取决于接近水力喷射器区域的水的流动状况，因此也就取决于塘内水的总的循环情况。在工业应用中，当氧转移效率约为 $1.5 \text{ kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 时，氧转移速率可达到 $12 \text{ kg}/\text{h}$ 。因为氧转移速率受液体循环的影响，安装许多小型水力射流器，分布在氧传递发生的区间域，对提高氧转移效率是很有效的。另一方面，消耗一定量的功率用于产生塘内的水流循环。

上述技术已应用到工业废水处理中，取得了理想的处理效果，以下试举几例说明。

(1) 某厂以松木为原料制浆，废水组分主要是木素磺酸盐、树脂酸、半纤维素和挥发性脂肪酸，水量为 $12000 \text{ m}^3/\text{h}$ ，有机负荷 BOD 约为 $27 \text{ t}/\text{d}$ ，COD 约为 $80 \text{ t}/\text{d}$ ，原来这废水处理是在一个单级曝气塘内完成的，塘内容积为 30 万 m^3 ，28 个叶轮曝气器（ 55 kW ），测试的水力停留时间分布表明，塘内有 40% 死区，有 15% 的短路流。废水处理要达到的指标：BOD₅ 降解率高于 80%，悬浮固体产率（去除

单位质量 BOD_5) 小于 0.3kg/kg ，无额外能量加入。而实际达到的指标为 BOD_5 降解率为 60% ，SS 产率 (去除单位质量 BOD_5) 为 0.1kg/kg 。

后来，根据废水降解动力学研究，得到最适宜的水力条件，决定反应器由 15万 m^3 的完全混合式部分与 1.5万 m^3 的推流部分串联构成。用这一串联反应器，在完全混合部分，应有 60% 的 BOD 可以被降解，在推流部分应有 32% 以上的 BOD 可以被降解，新组合的氧化塘反应器如图 3-13 所示。

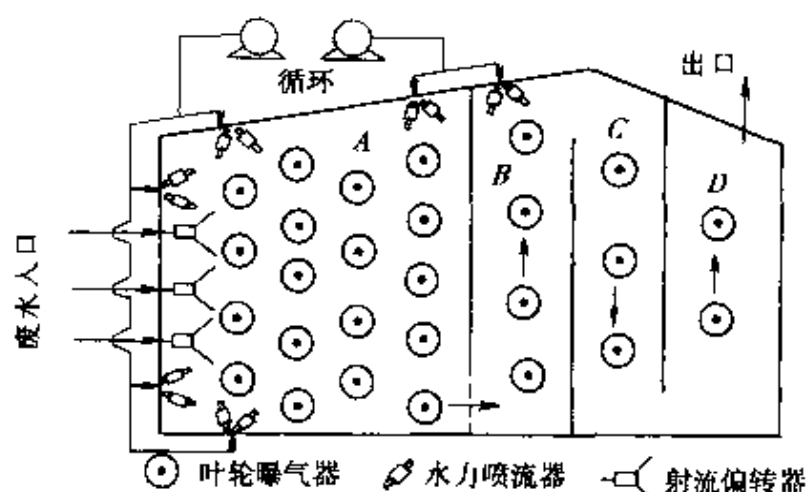


图 3-13 氧化塘组合形式

反应器完全混合部分，即图中 A 部分，其水力特点是靠 3 个偏转器来实现完全混合，每个偏转器的喷水量都大约为 $400\text{m}^3/\text{h}$ ；图中 B 与 C 部分，即渠道内加设曝气器部分，可以看成是一个完全混合式反应器与一个短路流的结合；图中 D 部分是推流部分。

对这个改进型氧化塘，得到了如下的实际运行结果： BOD 降解率为 85% ，SS 产率为 0.3kg/kg (去除 BOD)，叶轮曝气器的效率为 40% 。

(2) 某厂是个制糖厂，在甜菜收获季节，洗甜菜废水通常是循环使用，但这样会使有机污染负荷积累。为了避免自然厌氧产生异味，削减 50% 的 COD 以达到循环用水水质标准，为此需要在好氧塘内处理这一废水，废水流量为 $500\text{m}^3/\text{h}$ ， COD 负荷为 70t/d 。

通过生物处理试验，需要氧化塘容积为 7.2万 m^3 ，决定使用 152

个水力喷射器，以供给所需要的氧（36t/d），装机容量为 1225kW，水力喷射器沿塘岸安装，它们的相对位置，是通过实验研究确立的。塘内的循环是由水力喷射器的全部射流动量合成产生的，水流的形态很像 1 个完全混合反应器（如图 3-14 所示），没有必要使用推流反应器，因为只要 50% 的 COD 降解即可。

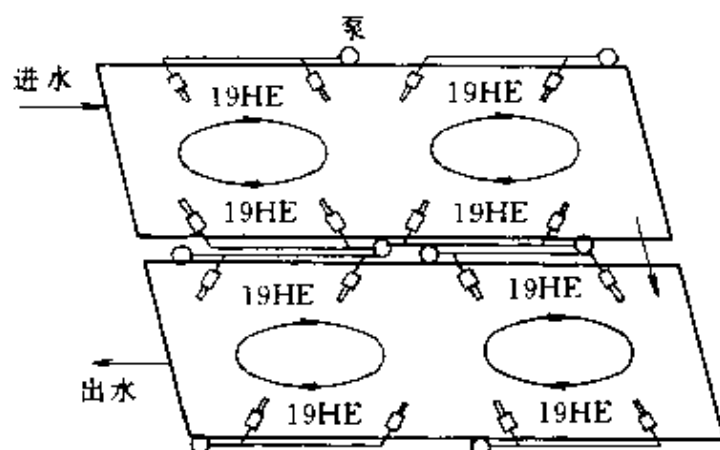


图 3-14 氧化塘与曝气系统

HE—水力喷射器

运行结果如图 3-15 所示，其他水的氧化还原参数 rH 总是高于 10（避免异味产生必要的 rH 值），另外，传递的氧量也高于所需要的值，水力喷射效率接近 $1.6\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。

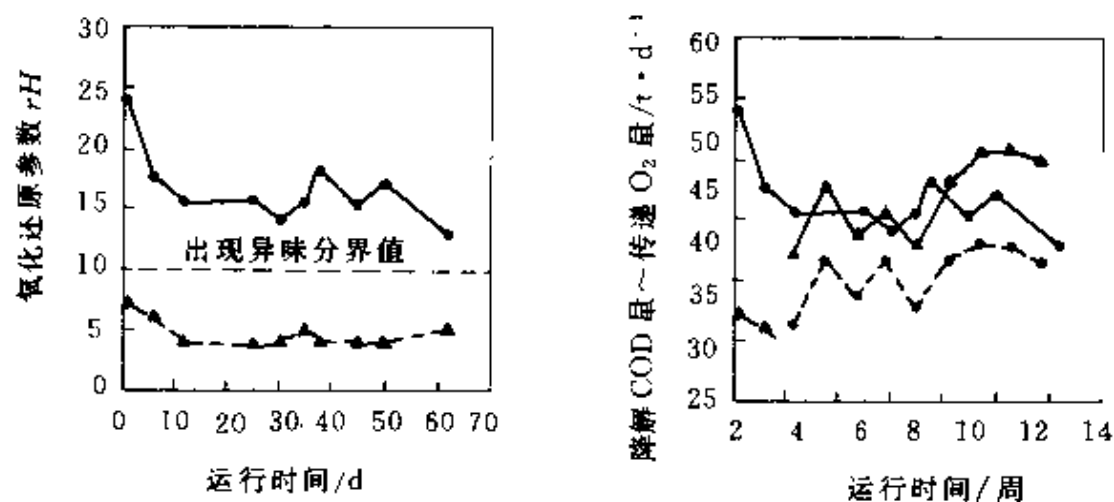


图 3-15 主要运行结果

▲ 进水； ● 出水； -●- 降解 COD； -▲- 传递 O_2 量

(3) 某厂用废纸生产卡纸板, 废水平均量为 $400\text{m}^3/\text{d}$, 有机负荷为 $1.3\text{t}/\text{d}$, 要求出水 $\text{COD} < 0.6\text{g}/\text{L}$, $\rho(\text{SS}) < 0.25\text{g}/\text{L}$ 。

研究已经表明, 加入 N 与 P 后这种废水是可以生物降解的。建立的氧化塘结构形式如图 3-16 所示, 其中包括: 第一部分是完全混合型的, 容积为 600m^3 ; 第二部分是推流式的, 容积为 2700m^3 。这两个容积值是计算得到的。在第二部分中可以发生自身生物消化作用, 以使出口悬浮固体浓度较低。水力停留时间分别为 36h 和 162h , 需氧量分别为 35 和 $7.5\text{kg}/\text{h}$ 。该氧化塘一年的运行结果表明, 其出水的 BOD_5 与 $\rho(\text{SS})$ 都远低于允许排放值。

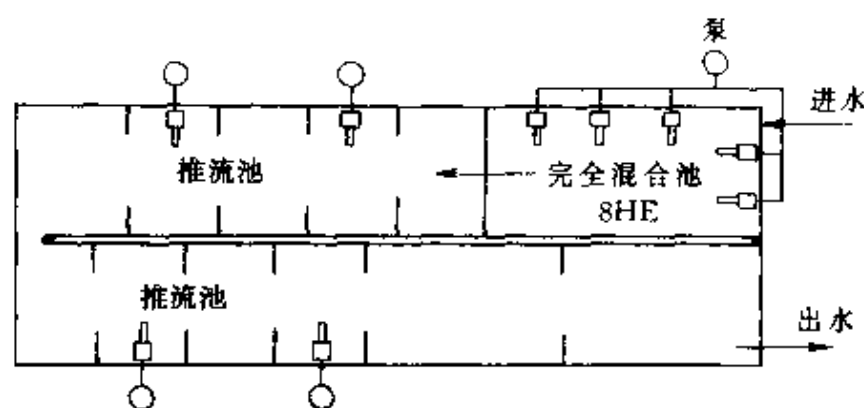


图 3-16 氧化塘及其曝气系统

三、活性污泥法

早在 1953 年就建起了第一套活性污泥法水处理生产装置, 因此该法是应用较早的水处理法。

现在, 制浆造纸废水采用活性污泥法处理已是相当普遍了。关于活性污泥法知识, 许多书上都作了详细介绍。一般曝气稳定塘中悬浮固体浓度仅为 $50 \sim 200\text{mg}/\text{L}$, 而活性污泥系统中曝气池内混合液的悬浮固体浓度为 $2000 \sim 5000\text{mg}/\text{L}$, 出水所带出的悬浮固体在二沉池中沉淀后, 一部分还要循环回到曝气池中, 以使系统中保持较高的悬浮固体含量。池内水力停留时间一般为 $3 \sim 8\text{h}$ 。产生的剩余污泥通常是从二沉池底部抽出。剩余污泥量较曝气稳定塘系统多, 去除 1kgBOD_5 , 产泥量约为 $0.5 \sim 0.75\text{kg}$, 一般二沉池设计表面负荷为 $25\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

活性污泥法需要补给营养物，按 $BOD_5 : \rho(N) : \rho(P) = 100 : 5 : 1$ 计其补给量。

活性污泥系统的曝气池内每 $1m^3$ 容积每天可能处理 $1.62kgBOD_5$ ，去除率为 $80\% \sim 90\%$ ，这样的系统可由污泥龄来控制。由于容积不像曝气稳定池那么大，在冬季维持较高温度下运行是没有问题的。但是由于停留时间较短及系统容积较小，系统容易失控，而失控后要 $2 \sim 3$ 周才能恢复到适宜的工作条件。常常出现的问题是污泥膨胀，这是该法的主要缺点。

污泥膨胀是指由于某些因素的改变，使污泥在二沉池内不能进行正常的泥水分离，而随出水流失，使出水 SS 含量超标，曝气池内污泥量锐减，致使 BOD_5 去除率下降。污泥指数超过 $150ml/g$ 时，对污泥膨胀发生的可能性应给予充分注意。污泥指数大于 $300ml/g$ 时，表明污泥膨胀已经发生了。当然这只是一般参考指标，处理不同水质的废水发生，污泥膨胀时，污泥指数值可能不同。

污泥膨胀与丝状菌大量繁殖有关。一般活性污泥法中，若出现下述情况之一，均可能为丝状菌过度繁殖提供条件：食物与微生物比值 F/M （质量比）太低，导致微生物食料不足、氮和磷量不足、溶解氧含量低、负荷波动、pH 值波动或有毒物质的引入等。尤其是溶解氧的不足是应特别注意的。

在活性污泥系统内，污泥絮体性质与丝状菌有密切关系。有时，在活性污泥中，可以发现单独存在的细小的絮状物（如图 3-17 中 A 所示），如果它们同丝状微生物在一起将会形成沉淀性能良好的污泥（如图 3-17 中 B 所示）。但如果丝状菌多了，则会出现如图 3-17 中 C 所表示的情形。总之，污泥膨胀可能是由于丝状菌过多或过少而造成的。丝状菌过少，形成分散的絮体，不易沉降；丝状菌多了，也不容易沉降。

有时也发现与丝状菌无关的污泥膨胀。一般认为这可能与下面两种因素有关，一种因素是由于水中含有大量的溶解性有机物，使污泥负荷 F/M 太高，而进水中又缺乏足够的氮与磷，或者混合液内溶解氧不足，使细菌不能进行正常分解代谢，细菌就会向体外分泌

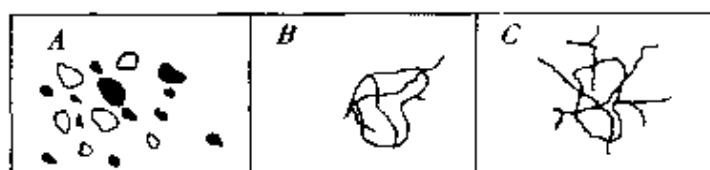


图 3 17 活性污泥絮体的类型

多聚糖的黏性物质，这些物质是亲水性的，形成了结合水，导致其下降速度变慢，在二沉池内发生污泥外溢；另一种因素可能是由于进水中较多的毒物，使细菌不能分泌足够的黏性物，不能形成絮体，使污泥不能沉降。也有人认为，在有机负荷太低时，饥饿状态下的微生物也可能把多聚糖类黏性物质当作食物用掉了，使絮体受到破坏，从而产生污泥膨胀。

根据某酸法纸浆厂污泥膨胀的实验研究结果认为，碳水化合物含量多的废水处理中容易出现污泥膨胀，造成膨胀的主要碳水化合物是糖类，造纸废水中含糖量高，一个典型的亚硫酸盐法制浆造纸废水中糖的 5 日生化耗氧量占废水 BOD_5 的 63%。丝状菌中包括浮游球衣菌，它能将糖类直接加以利用，而易于繁殖，导致丝状菌性膨胀。另外，活性污泥也能够很容易将糖类转化成高黏性胞外多聚糖，它易与水分子结合成亲水性胶体物。在膨胀污泥的生物相分析中，证明了上述判断是正确的。

在运行中，找到污泥膨胀原因之后，可以采用临时控制措施，比如加入硫酸铁、硫酸铝及聚丙烯酰胺等高分子絮凝剂，提高污泥沉降性，还可以采用灭菌法，常用 $NaClO$ 、 ClO_2 、 H_2O_2 等化学药品，杀灭或控制丝状菌。这对丝状菌引起的污泥膨胀是有效的。

由于工艺控制不当产生的污泥膨胀，应根据情况采取相应的措施。

为了永久性地解决污泥膨胀问题，人们提出了在曝气池前部分加设一个称为选择器的构造物，选择器内可以是好氧的、缺氧的或厌氧的。在各种情况下，操作都是为了一个目的，即使非丝状菌的生长快于丝状菌的生长。通常是在曝气池入口端划出一隔间，内设搅拌设施，使污泥与水混合均匀，废水在这一隔间内停留时间（一

一般为 5~30min), 好氧选择器内要对废水充氧, 而缺氧选择器内只搅拌不曝气。好氧选择器防止污泥膨胀机理是提供充足的溶解氧, 在食物充足的高负荷区, 让菌胶团内细菌首先抢食有机物, 不给丝状菌繁殖机会。缺氧与厌氧选择器的设施与设备完全一样。如果污泥龄长, 回流污泥中有较多 NO_3^- , 选择器在缺氧条件下工作, 大部分菌胶团内细菌可以利用 NO_3^- 作氧源而生长繁殖, 丝状菌没有这一功能, 故受到抑制。如果曝气池内污泥龄短, 无 NO_3^- , 则在厌氧条件下工作, 丝状菌是绝对好氧的, 因此不能生长, 而菌胶团内细菌有的是兼性的, 在厌氧条件下也能增殖。对造纸工业废水, 人们认为还是选择好氧条件为好。虽然在缺氧与厌氧条件下, 非丝状菌有较好的磷代谢作用, 而造纸废水磷含量较低。所以认为缺氧与厌氧选择器在造纸废水的处理中都不甚适宜。但实际上, 很多文献对造纸废水处理中各种选择器的应用都有报道。

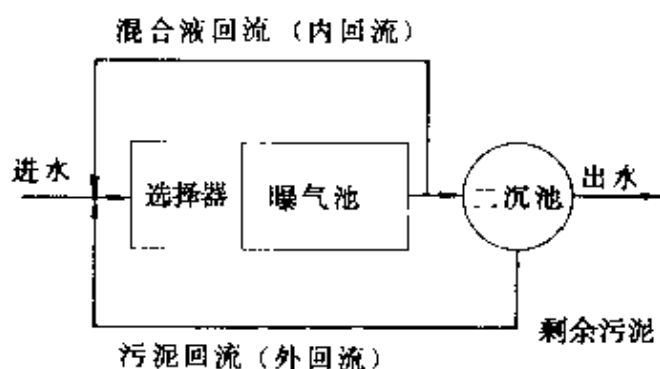


图 3.18 设有缺氧选择器的
活性污泥系统示意

图 3.18 所示是个缺氧选择器系统。这是一个与曝气池分隔的选择器, 废水由初沉池来, 与二沉池的回流污泥混合, 进入缺氧选择器, 选择器出水进入曝气池, 再进入二沉池。如果由回流污泥中可以得到适量的硝酸盐, 就不需要混合液回流。

为了有效地防止污泥膨胀, 也出现了其他一些工艺方法如 SBR 法等。

四、活性污泥系统的进展

近 30 年, 由于工业的迅速发展, 迫切需要解决大量工业废水的处理问题, 对活性污泥法进行了大量的试验研究, 使活性污泥法的工艺设备及运行方式都有了很大进展。

20 世纪 80 年代以来, 间歇式活性污泥法, 即序批式反应器

(Sequencing Batch Reactor, 简称为 SBR) 法用于处理间歇排放的、水质水量变化很大的工业废水取得了很大成功。

40 多年前, 一个小型氧化沟废水处理装置首先在荷兰投入生产, 并未引起人们重视, 然而几经发展演变, 时至今日, 在工业废水处理领域内它已有了重要地位, 尤其是在制浆造纸工业废水处理中, 目前推广应用势头很大。

(一) SBR 法

1. SBR 法工艺流程

SBR 法工艺与普通的连续流活性污泥法 (Continuous Flow System Activated Sludge Process, 简称为 CFS) 相比, 主要是设备及运行方式有很大不同。SBR 是在一个反应器内按时间顺序、先后完成 CFS 中多个处理单元所进行的工艺环节。图 3-19 是其系统工艺流程图。

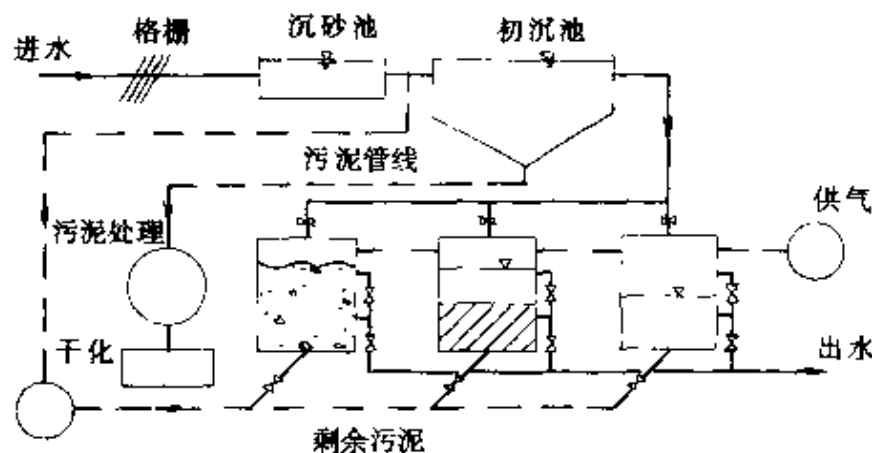


图 3-19 SBR 流程示意

具体地讲, 传统 CFS 工艺采用连续运行方式, 废水连续进入处理系统并连续排出, 系统内每一单元的功能不变, 污水依次流过各单元, 从而完成处理过程。

然而, SBR 工艺采用间歇运行方式, 废水间歇进入处理系统并间歇排出。系统内只设一个处理单元 (反应器), 该单元在不同时间发挥不同的作用, 污水进入该单元后按顺序进行不同的处理, 最后完成总的处理目标被排出。

一般说来, SBR 的一个运行周期包括 4 个阶段, 如图 3-20 至图 3-23 所示。

(1) 进水阶段 在进水阶段, 由于排水被关闭, 水位不断上升, 反应池一直接纳废水, 因此, 池内可能发生厌氧反应及好氧反应。为控制反应, 可将池子设置为曝气、搅拌及静置 3 种状态, 以充分利用 SBR 装置固定、稳定、能自由改变运行管理的优点 (如图 3-20 所示)。

(2) 反应阶段 此阶段内池中既不进水也不排水, 只开启曝气系统, 为反应池曝气, 使污染物质进行生化分解 (如图 3-21 所示)。

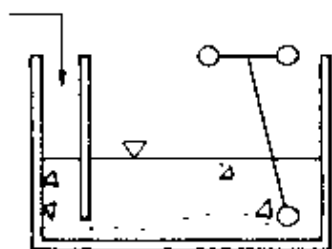


图 3-20 进水阶段示意

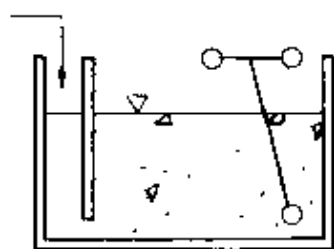


图 3-21 反应阶段示意

(3) 沉淀阶段 此阶段为沉淀期, 在该时段内不进水也不排水, 也不曝气或排气, 反应池处于静沉状态, 进行高效泥水分离 (如图 3-22 所示)。

(4) 排水阶段 此阶段内, 将分离出的上清液连续排出, 剩余污泥也可排到污泥处理装置内 (如图 3-23 所示)。

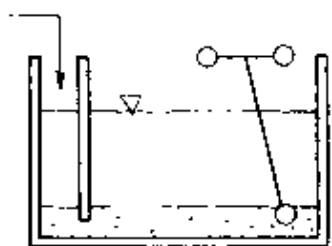


图 3-22 沉淀阶段示意

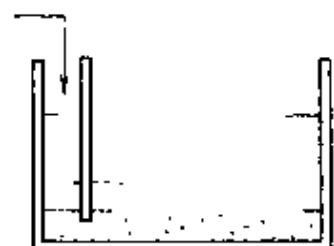


图 3-23 排水阶段示意

在流程图 3-19 从中有 3 个并列设置的 SBR 反应器, 每一个反应器有如上述的 4 个交替的工艺环节, 而废水是连续按序列进入每

个反应器。所以适当设计反应器的工作方式，尽管每个反应器都是间歇运行，可是对整个装置的水处理过程来说仍可以是连续的。

2. SBR 法的优点

(1) SBR 法工艺简单，处理构筑物少，无二沉池和污泥回流系统，SBR 用于工业废水处理，不需设置调节池。所以基建费用与运行费用都比较低。

(2) 操作灵活，在一个运行周期中，各个阶段的运行时间、反应器内混合液体积以及运行状态等都可以根据具体废水性质、出水质量等灵活控制。譬如，在进水阶段，可按只进水不曝气（搅拌或不搅拌）的方式运行，也可按边进水边曝气的方式运行；在反应阶段，可以始终曝气，可以先曝气后搅拌，或者曝气搅拌交替进行；其剩余污泥可以在闲置阶段排放，也可以在排水阶段或反应阶段后期排放。可见，对于单一 SBR 来说，只在时间上进行有效地控制与变换，即能达到多种功能的要求，非常灵活。

(3) 污泥的 SVI 值较低，易于沉降，一般不会产生污泥膨胀。

(4) 调节 SBR 运行方式，可同时具有去除 BOD 和脱氮除磷的功能。当然，对大多数制浆造纸废水处理，没有脱氮除磷的必要。

(5) 如运行管理得当，出水水质优于连续式活性污泥法。

(6) SBR 的运行操作、参数控制实施自动化后，可实现最佳运行状态。

3. SBR 法的设计与系统工艺控制

(1) SBR 反应器有效容积 V (m^3) 按下式计算：

$$V = nQS_0/N_v \quad (3-5-3)$$

式中 n ——24h 内的工作周期数，一个周期时间一般取 6~8h；

Q ——周期内进水量， m^3 ；

S_0 ——平均进水水质， $\text{kgBOD}_5/\text{m}^3$ ；

N_v —— BOD_5 容积负荷， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ， N_v 在 0.1~1.3 范围内，一般取 0.5，进水水质较好时取较低负荷。

(2) 反应器最小水量 V_{\min} (m^3) 与 V 及 Q 关系如下：

$$V_{\min} = V - Q \quad (3-5-4)$$

式中 V 、 Q 同式 (3-5-3)，实际上， V_{\min} 是反应器排水后，残存的包括活性污泥在内的物料体积。

在沉降工序中，活性污泥在最高水位（最大水量）下，静置沉降，沉降结束后，若污泥与水的界面高于最低水位时，污泥就将随上清液流走。所以最小水量、周期进水量要考虑活性污泥的沉降性能，通过计算决定：

$$V_{\min} \geq 10^{-3} \text{SVI} \cdot \rho(\text{MLSS}) \cdot V \quad (3-5-5)$$

式中 SVI — 污泥指数， ml/g ；

$\rho(\text{MLSS})$ — 反应器内混合液中污泥浓度， mg/L 。

(3) 周期进水量 Q 按下式计算：

$$Q = V - V_{\min} \quad (3-5-6)$$

(4) 运行周期 T (h) 按下式确定：

$$T = T_a + T_s + T_i + T_d + T_w \quad (3-5-7)$$

式中 T_a — 曝气时间，取 $3.0 \sim 3.5\text{h}$ ；

T_s — 沉淀时间，取 $1.0 \sim 1.5\text{h}$ ；

T_i — 进水时间，取 $1.0 \sim 2.0\text{h}$ ；

T_d — 排水时间，取 $0.5 \sim 1.0\text{h}$ ；

T_w — 排泥时间，取 0.5h 。

SBR 一个工作周期约为 $4.5 \sim 8\text{h}$ 。

处理厂应结合本厂的实际情况，编制运行程序，并确定运行周期。当入流废水含有较多的难降解有机物质时，应适当延长曝气时间 T_a ，污泥沉降性能不佳时，应适当延长沉降时间 T_s ，一般来说，SBR 系统内污泥沉降性能良好，因为这种间歇运行方式不利于丝状菌的大量繁殖。

(5) 排水方式有多层排水、潜水泵直排，目前多用的排水方式是滗水器排水，这一方式较好，因为排水点能随水位的下降而下降，使排出的上清液始终属于最上层。另外，实际排水点一般都淹没在水下一定深度，可以防止浮渣进入滗水器被排走。

目前最常用的滗水器为虹吸式，如图 3-24 所示。多根垂直或倾斜的短管在上端用总管连结在一起形成一个淹没堰。当打开 U 形管

上端的自控阀门时，上清液会借虹吸作用流出池外。这种滗水器虽不是排出最上层清液，但因构造简单，易于管理维护。

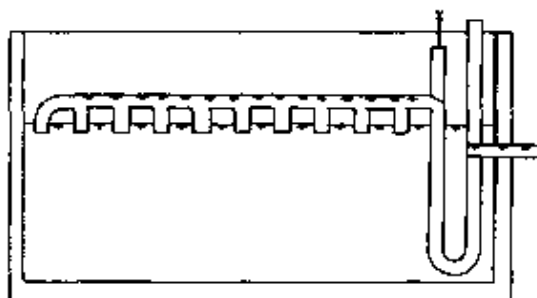


图 3-24 虹吸式滗水器示意

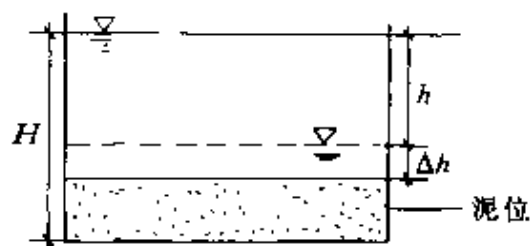


图 3-25 H 、 h 与 Δh 关系

排水后控制液面的深度为 h (m)，其值可由前面得到的关系式为 $V_{\text{min}} = V - Q$ 出发，并考虑到安全余量 Δh (m)，计算如下：

$$h = H \cdot [1 - (\text{SVI} \cdot \rho(\text{MLSS}) / 10^3)] - \Delta h \quad (3-5-8)$$

式中 $\rho(\text{MLSS})$ —— 曝气阶段污泥浓度，mg/L；

h —— 最佳排水深度，m；

H —— 池内工作水深，m；

SVI —— 污泥指数，ml/g；

Δh —— 安全余量，可取 0.1m。

H 、 h 、 Δh 各量见图 3-25 所示。

(6) 曝气时间 T_a (h) 由下式计算：

$$T_a = T_i \cdot \frac{Q \cdot \text{BOD}_5}{V \cdot \rho(\text{MLVSS}) \cdot F/M} \quad (3-5-9)$$

式中 T_i —— 进水时间，h；

Q —— 入流量， m^3/d ；

BOD_5 —— 入流水中有机物的生化需氧量，mg/L；

$\rho(\text{MLVSS})$ —— 混合液内挥发性固体浓度；mg/L；

F/M —— 有机负荷， $\text{kgBOD}_5 / (\text{kg} \cdot \text{MLVSS} \cdot \text{d})$ ；

V —— 反应器有效容积， m^3 。

F/M 应由实验确定，或根据同类性质废水处理厂的经验选取。

(7) 曝气量 Q_a (m^3/h) 由下计算：

$$Q_s = \frac{T_1}{T_2} \frac{f_0 \cdot Q \cdot \text{BOD}_5}{300 E_a} \quad (3-5-10)$$

式中 T_1, T_2 ——同前；

f_0 —— BOD_5 降解耗氧系数；

Q ——入流废水量, m^3/h ；

E_a ——曝气效率；

BOD_5 ——入流废水的生化耗氧, mg/L 。

4. SBR 法在造纸废水处理中的应用前景

在我国, SBR 法刚刚起步, 目前仅有几座中小型 SBR 法废水处理站在运行, 较大型的 SBR 工艺还在设计和施工中; 该方法在处理制浆造纸废水的应用, 尚未见报道。

SBR 法处理碱法草浆中段废水的研究表明, BOD_5 去除率可达 95%, 最佳处理条件为: 曝气 4h, 沉降 30min。SVI 小于 60ml/g。预计在深入研究基础上, SBR 在我国制浆造纸废水处理上会有很好开发应用前景。

(二) 氧化沟法

1. 氧化沟的工艺流程

氧化沟工艺是传统活性污泥工艺的一种变形。图 3-26 表示一个以氧化沟为生物处理单元的废水处理流程。

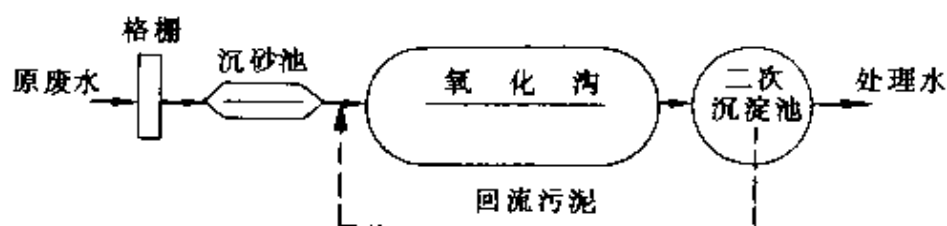


图 3-26 以氧化沟为生物处理单元的废水处理流程

氧化沟工艺中曝气池是个封闭环状沟, 故也称连续循环曝气池, 该池具有以下特征: 结构上, 池体狭长, 可达数十米, 甚至达百米以上。多采用表面曝气器, 常见的曝气设备有水平轴曝气转刷和垂直轴曝气机。出水装置构造简单, 进水装置只是一根进水管。氧化沟具备完全混合-推流式二重流态特点。从水流动来看是推流式, 但

是由于流速快,可达 $0.4 \sim 0.5 \text{ m/s}$, 进入沟内的原废水很快就和沟内混合液相混合, 这样, 氧化沟又是完全混合式。

工艺上, 氧化沟工艺的 BOD 负荷较低, 类似于活性污泥法中的延时曝气; 污泥龄长, 一般为 $15 \sim 30 \text{ d}$, 为传统活性污泥法的 $3 \sim 6$ 倍; 氧化沟法污泥产量低, 排泥少; 沟内能存活增殖世代时间长的细菌, 如硝化菌; 氧化沟工艺出水水质好。

氧化沟工艺最突出优点是: 在保证出水水质的情况下, 运行管理简单方便, 很少发生污泥膨胀问题。

2. 几种典型的氧化沟

氧化沟有多种类型, 本书只介绍其中典型的几种。

(1) 卡罗塞 (Carrousel) 型氧化沟 这是一种使用比较广泛的氧化沟, 如图 3-27 所示。

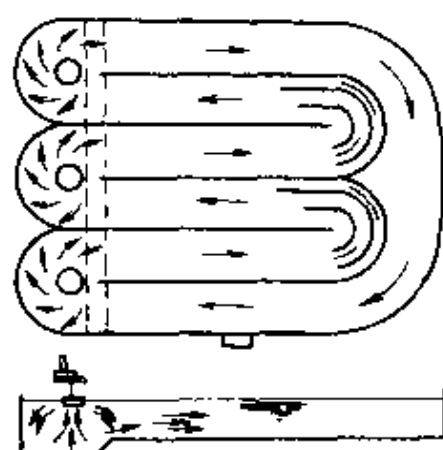


图 3-27 Carrousel 型氧化沟

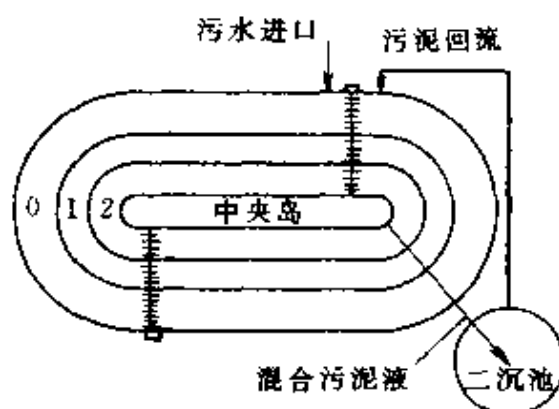


图 3-28 Orbal 型氧化沟

由图 3-27 可见, 卡罗塞型氧化沟是多沟串联系统, 采用竖轴低速表面曝气器, 水深可达 $4 \sim 4.5 \text{ m}$, 沟内流速达 $0.3 \sim 0.4 \text{ m/s}$, 混合液在沟内每 $5 \sim 20 \text{ min}$ 循环 1 次, 在沟内转弯处设导流板, 防止水流短路。

这种类型氧化沟可去除 BOD 达 95% 以上, 脱氮率可达 90%, 除磷率约为 50%。

卡罗塞型氧化沟在我国也日渐增多, 有多家造纸企业集团用来处理制浆造纸中段废水, 都取得了良好的运行效果 (本书第七章中

介绍了其中一个工程实例)。

(2) 奥贝尔 (Orbal) 型氧化沟 如图 3-28 所示, 奥贝尔型的沟道一般呈圆形或椭圆形, 常用的是三沟型; 沟道较窄; 常用转碟曝气。原水首先进入外沟, 再依次进入下一沟道, 最后由中心沟渠流入沉淀池, 各沟道之间的隔墙底部设洞联通。

奥贝尔型氧化沟的特点: 由于沟道呈圆形或椭圆形, 利用水流惯性, 减少能耗, 多沟串联, 减少了水流短路现象。最外层的第一沟的容积为总容积的 60%~70%, 在沟内的溶解氧浓度接近于零, 为反硝化和磷的释放创造条件。第二、三沟容积分别为总容积的 20%~30% 和 10%, 通常溶氧量分别为 1mg/L 及 2mg/L。不同沟道中混合液的溶氧浓度差大, 所以充氧效率高。

(3) 交替工作式氧化沟 这是丹麦 Kruger 公司开发的氧化沟工艺。这种氧化沟系统, 不单独设二沉池, 在不同时段氧化沟系统的一部分交替作为沉淀池使用, 从而节省了建设投资。

二沟交替工作式氧化沟, 主要有以下 3 种类型。

第一, A 型。图 3-29 所示的是交替工作的 A 型氧化沟的工作情况, 它有 3 个工作阶段, 即曝气、沉降与排放阶段 (如图中 (a)、(b) 及 (c) 所示)。各阶段的工作时间, 取决于废水间歇排放的周期。

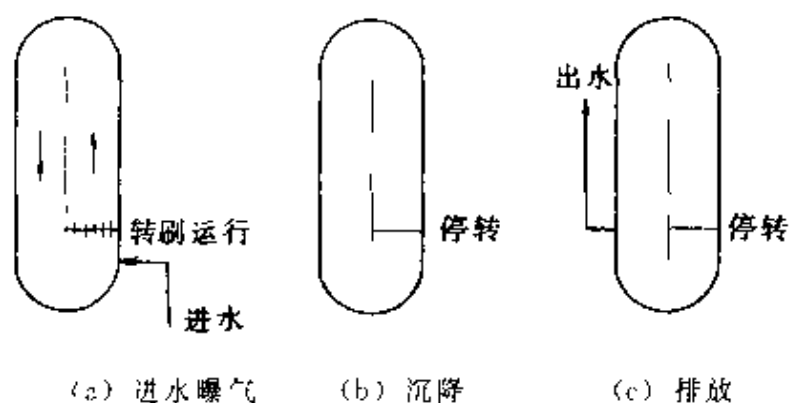


图 3-29 A 型氧化沟的工艺情况

第二是图 3-30 所示的 VR 型氧化沟, 包括内外二道沟, 中间阴影部分表示环岛。当曝气转刷 5 顺时针转动时, 单向阀 2 在压力作用下自动关闭, 沟内混合液沿图中箭头所示的方向, 由外沟流向单

向阀 1, 此时外沟是曝气区, 在水流作用下阀 1 开启, 混合液进入沉淀区, 沿箭头所示的方向进入出水堰 3, 此时, 内沟是沉淀区。当曝气转刷反时针转动时, 则单向阀 1 关闭, 混合液进入内沟, 出水堰 3 关闭, 此时, 内沟是曝气区, 单向阀 2 被混合液冲开, 混合液在外沟沉降, 出水堰 4 开启。此时, 外沟是沉淀区。就这样, 内外沟周而复始地交替工作。

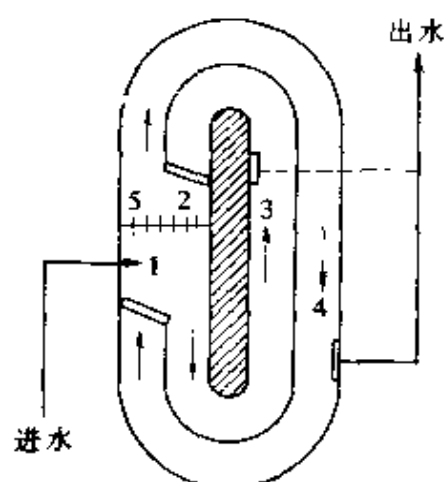


图 3-30 VR 型氧化沟系统

第三, D 型。图 3-31 所示的是交替工作的 D 型氧化沟。这是双沟型的氧化沟, 两个沟容积完全相同, 串联工作。当 A 沟作为曝气池时, 其曝气转刷开启, 出水堰关闭, B 沟则作为沉淀池, 其转刷关闭, 出水堰开启 (如图中状态 I 所示); 当 B 沟作为曝气池时, A 沟作为沉淀池 (如图中状态 II 所示), 此时曝气转刷及出水堰开启状况与状态 I 时相反。一般一个交替周期为 8h。

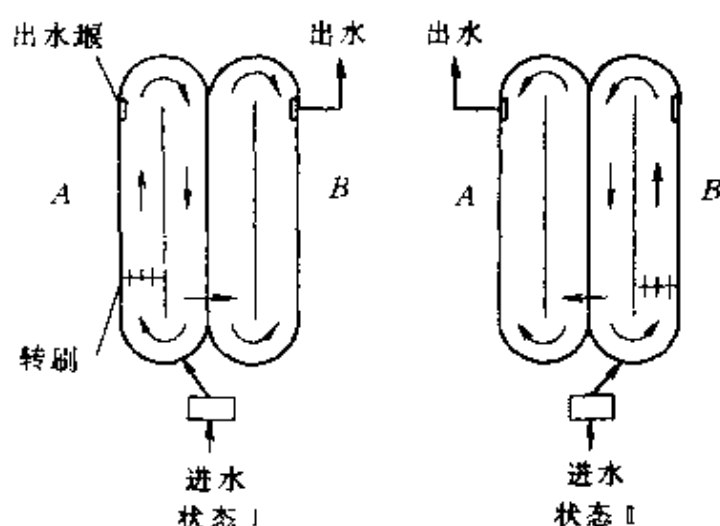


图 3-31 D 型氧化沟示意

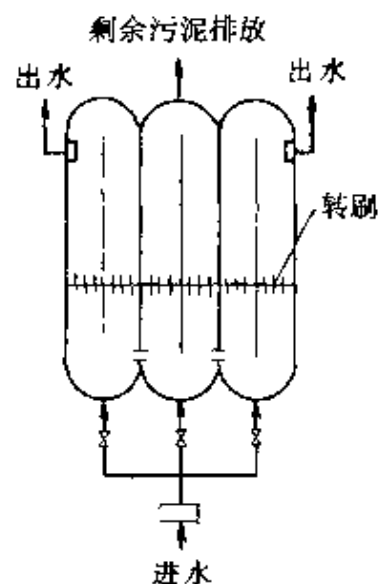


图 3-32 T 型氧化沟
系统工艺流程

三沟交替工作式氧化沟一般称为 T 型氧化沟, 其典型工艺流程

如图 3-32 所示。

废水经沉砂池及配水井后，根据操作需要可进入每一沟内，沟与沟之间互相联通，二侧沟上都设有启闭式可调堰，中间沟内设有排泥系统。为了叙述方便，自左至右的分别称为 A、B 及 C 沟。

T 型氧化沟运行特点是：A 与 C 沟可以交替作为曝气池与沉淀池，而 B 沟一直作为曝气池。废水可以交替地由 A 沟与 C 沟进入，而出水则相反，即交替地由 C 沟与 A 沟出水。这种运行方式有利于提高转刷曝气器的利用率，一般可以保持至 55% 以上，并可以获得较好的 BOD 去除率和脱氮效果。该装置也不需要污泥回流设施，但自动化程度要求较高。

(4) 曝气-沉淀一体化氧化沟 这种氧化沟常见的有侧沟型、BMTS 型及船型，图 3-33 是侧沟型的一体化氧化沟示意图。其工作特点是在氧化沟一侧设 2 个侧沟，它们交替地作为二沉池用。

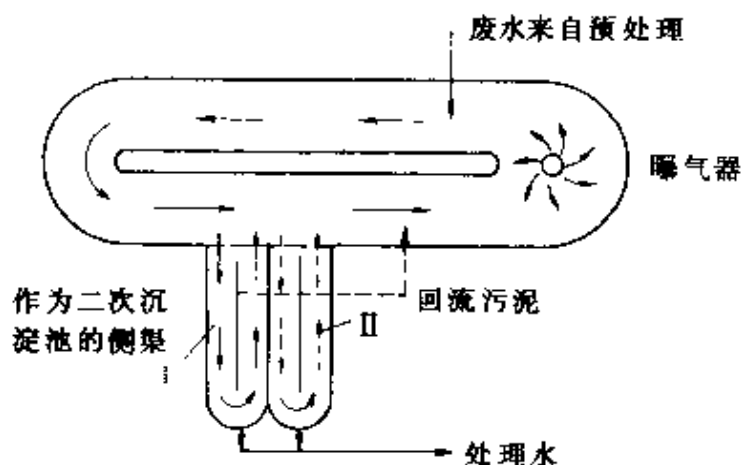


图 3-33 侧沟型曝气-沉淀一体化氧化沟

3. 氧化沟系统的供氧与能耗

适宜的供氧是氧化沟高效运行的重要保障。从理论上讲，采取改变转刷转数与改变转刷的浸入深度（通过改变池内液位来实现）、改变转刷投运台数等措施都会改变供氧量。然而，目前一些氧化沟设有的双速转刷，本质上并不适应于调节溶解氧，至于转刷浸入水的深度，一般认为其浸入水深为 0.3m 时，充氧效率最高。所以切实可行的调节溶解氧的措施，主要是调整转刷开启台数。运行经验表

明,只要转刷可以满足充氧需要,也就能满足混合液循环的要求。但是,要保证废水与混合液完全混合,并使废水中污染物分子及氧分子不是单独靠分子扩散而主要是靠紊流的微尺度涡旋的卷带作用达到与污泥接触,提高传质效果,而涡旋的大小与转刷输入的功率有关,输入功率越大,涡旋越小,传质效果越好,有时这一功率的需求可能超过供氧对功率的需求,但具体情况还与转刷的分布、沟型及混合液浓度等因素有关。

混合液循环需要克服摩擦阻力及弯道处局部阻力。因此选择较优的水力断面,弯道舒缓,沟道内表面光滑,在弯道处设导流板,都会减少能耗。

4. 氧化沟容积及曝气器功率计算

(1) 氧化沟容积 制浆造纸废水处理中,在氧化沟内仅要求去除 BOD_5 , 沟容积 $V(m^3)$ 按下式计算:

$$V = YQ(S_0 - S)\theta_c / X(1 + K_d\theta_c) \quad (3-5-11)$$

式中 Y ——污泥(VSS)产生系数(去除单位质量 BOD_5), kg/kg ;

Q ——废水流量, m^3/d ;

S_0, S ——分别为进、出水的 BOD_5 , mg/L ;

θ_c ——污泥龄, d ;

K_d ——内源呼吸衰减系数, d^{-1} ;

X ——混合液中挥发性悬浮固体(MLVSS)浓度, mg/L 。

在制浆造纸废水中,一般 $Y=0.47kg/kg$; $K_d=0.18d^{-1}$; 一般取 $1500\sim4000mg/L$, θ_c 取 $5\sim8d$ 。

(2) 曝气器所需功率 曝气器功率取决于处理废水所需氧量 $m(O_2)$, 其量可按下式计算:

$$m(O_2) = Q \left\{ \frac{(S_0 - S)}{1 - e^{-K_d\theta_c}} - 1.42P_x \left[\frac{\rho(VSS)}{\rho(SS)} \right] + 0.45[\rho(N_0) - \rho(N)] - 0.56P_x \left[\frac{\rho(VSS)}{\rho(SS)} \right] - 0.26\Delta NO_3^- \right\} \quad (3-5-12)$$

式中 $m(O_2)$ ——需氧量, kg/d ;

Q ——废水量, m^3/d ;

S_0, S ——分别为进水与出水 BOD_5 , mg/L ;

k BOD 降解速率常数, d^{-1} ;

t 测定生化需氧量所用的时间, d ; 有机物浓度用 $5d$ 生化需氧量表示时, 则 $t=5d$;

P_x ——剩余污泥排放量, kg/d ;

$\rho(VSS)/\rho(SS)$ 污泥中挥发性固体的质量分数, %;

$\rho(N_i)$ ——进水 NH_3-N 浓度, mg/L ;

$\rho(N)$ ——出水 NH_3-N 浓度, mg/L ;

ΔNO_3^- ——还原的硝酸盐氮, $mgNH_3-N/L$;

由上式计算出所需总氧量后, 就可以根据曝气机的标准氧转移效率计算曝气机所需的总功率。

5. 氧化沟的应用前景

近几年来, 我国已先后在昆明、邯郸等城市建起了多个城市污水的氧化沟处理装置, 在河南及山东等地建起了制浆造纸废水氧化沟处理装置, 由本书第七章的工程实例可以看到, 氧化沟用于制浆造纸废水处理上是成功的, 可以预料, 今后会有更多的造纸企业应用这种技术。

五、纯氧曝气活性污泥法

随着纯 O_2 生产技术改进, 纯氧曝气活性污泥法又有了新发展, 造纸工业是用此法最早的行业, 该系统如图 3-34 所示。

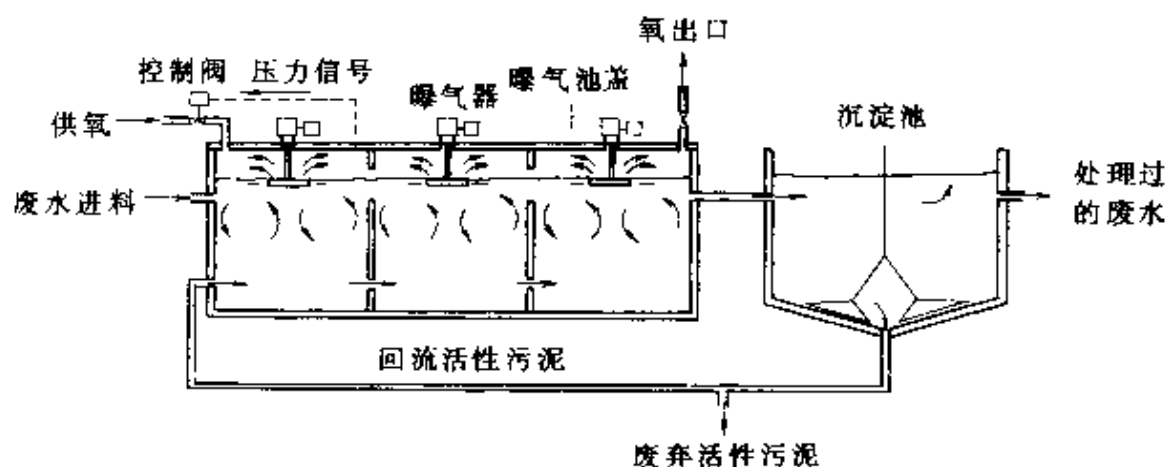


图 3-34 三级纯氧活性污泥系统流程示意

图 3-34 所示为三段曝气充氧活性污泥系统。曝气池出水澄清后排出，污泥部分回流。曝气池是带有盖子的，输入氧气在池内流动， O_2 利用率达到 90% 以上。溶氧浓度在 $5 \sim 6 \text{ mg/L}$ 以上。一般输入气体中含氧为 50% 比较经济。需氧量大时，氧气可用传统冷冻法生产，用量少时可用交替加压吸附法生产。

混合液中污泥浓度为 $5000 \sim 7000 \text{ mg/L}$ ，停留时间为 $1.5 \sim 3.0 \text{ h}$ ，容积 BOD_5 负荷为 $2 \sim 5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ， BOD 去除率为 $87\% \sim 97\%$ ，排水中 BOD_5 经常小于 30 mg/L 。

此法优点：对负荷波动承受能力较大，曝气池容积小，污泥沉降性好，并容易脱水。

但是由于系统封闭，在有压力下运行，使 CO_2 在处理后的排水中浓度可达 $250 \sim 400 \text{ mg/L}$ ，废水排入接纳水体中，会对水生物产生毒性。

六、两级生物处理法

两级生物处理系统常见的有：两级曝气稳定塘、曝气稳定塘后加氧化池、滴滤池后加曝气稳定塘等，还有 ZA (Zurn Attisholz) 法。

ZA 法已应用于二次纤维制文化用纸及卫生纸生产厂废水处理中，它是二级活性污泥处理系统。第一级内，混合液中悬浮固体浓度在 $6000 \sim 8000 \text{ mg/L}$ 之间，污泥循环比为 200%，溶解氧浓度为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ ；第二级内，悬浮固体浓度为 2000 mg/L ，污泥循环比为 150%，溶解氧浓度为 2.0 mg/L 。这种系统中 BOD_5 去除率约为 95%，运行稳定，而且系统运行费用低于常规活性污泥法。

七、生物滴滤池

在造纸工业废水处理实践中证明，生物滴滤池的 BOD_5 去除率不可能很高，一般在 50% 上下。但是它常常被用作预处理设施，有时也用作温度较高的废水在进入其他处理设备前的冷却段。滴滤池内填有惰性填料，填料表面上生长着生物黏液膜，废水由其表面通过时，有机物及氧气被黏液层吸收，被生物所利用。

滴滤池一般高 $3 \sim 5 \text{ m}$ ，上部由旋转布水器布水，填料是石块、煤块或塑料制成的专门滤料。比表面约为 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ，空隙率

30%~50%。有机物 BOD_5 负荷 $0.2 \sim 5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

八、土地处理法

(一) 概述

利用土壤—微生物—植物组成的生态系统的自我调控机制和对水中污染物的综合净化功能，建造一个系统工程处理城市污水及某些工业废水，使水质不同程度得到改善，同时通过营养物质和水分的生物地球化学循环，促进绿色植物的生长并使其增产。这就是水处理技术中的土地处理法的实质。

20 世纪 60 年代，美国就已有 2000 多个废水土地处理系统。其中，城市污水与工业废水灌溉是土地处理的主要形式。20 世纪 80 年代初的统计，我国污水灌溉面积已有 1000 万亩。

根据美国的实践，纸浆造纸工业废水，包括亚硫酸法制浆废水、硫酸盐法制浆废水、半化学法制浆废水、草浆纸板生产废水及不同品种纸张的抄造废水均适于土地处理。

实践证明，废水土地处理如使用得当，能促进植物的生长并再生废水，从而产生环境与经济效益。但是，若使用不当，会恶化土壤结构，使植物遭受严重污染，品质下降，甚至还能传播疾病，危害国家经济建设和人民身体健康。废水土地处理的关键在于妥善控制用于土地处理的废水的水质，尤其是造纸废水，要充分作好预处理，使之符合植物正常生长、保护土壤与地下水源不受污染和保证农产品质量的要求。

表 3-2 与表 3-3 分别给出了我国农田灌溉用水水质标准及世界卫生组织关于污水灌溉农田的水质卫生标准。

表 3-2 我国农田灌溉用水水质标准(TJ 24—79)

项 目	标 准
水温/ $^{\circ}\text{C}$	≤ 35
pH 值	5.5~8.5
$\rho(\text{全盐量}), \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 1500 (非盐碱土农田)
$\rho(\text{氯化物})(\text{按 Cl 计})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 300 (非盐碱土农田)
$\rho(\text{硫化物})(\text{按 S 计})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 1

续表

项 目	标 准
ρ (汞及其化合物)(按 Hg 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.001
ρ (镉及其化合物)(按 Cd 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.005
ρ (砷及其化合物)(按 As 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.05
ρ (铬化合物)(按 Cr^{6+} 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.1
ρ (铅及其化合物)(按 Pb 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.1
ρ (铜及其化合物)(按 Cu 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 1.0
ρ (锌及其化合物)(按 Zn 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 3.0
ρ (硒及其化合物)(按 Se 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.01
ρ (氟化物)(按 F 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 3.0
ρ (氰化物)(按游离氰根 CN^{-} 计)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 5.0
ρ (石油类化合物)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 5.0
ρ (挥发性酚)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 1.0
ρ (苯)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 2.5
ρ (三氯乙醛)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.5
ρ (丙烯醛)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	≤ 0.5

注：放射性物质的标准暂按《放射防护规定》中的关于露天水源中的放射性物质限制浓度的规定。

表 3-3 世界卫生组织关于污水灌溉农田的水质卫生标准 (1973 年)

处理方法 ¹	不直接入口的农作物	熟食作物或鱼类	生吃作物或鱼类
卫生标准	A+F	B+F 或 D+F	D+F
一级处理	必须	必须	必须
二级处理		必须	必须
快 滤		有时必须	有时必须
消 毒		有时必须	必须

1 处理方法是指出在废水上地处理前的预处理方法。

注：A 代表“无粗颗粒，去除寄生虫卵”；B 代表“再去除细菌”；D 代表“80% 水样中大肠杆菌不超过 100 个/100ml”；F 代表“不具有残毒的化合物”。

污水灌溉可能会污染地下水，因此，污灌区的地下水水质必须符合饮用水的水质标准。对于 18 种潜在的有毒元素在饮用水及连续进行污水灌溉的土壤中的最高含量列于表 3-4 中。

表 3-4 潜在有毒元素在饮用水及连续进行的
废水灌溉的土壤中的最高水平 单位: $\mu\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

有毒元素	饮用水中 最高水平	连续污灌土壤 中的最高水平	有毒元素	饮用水中 最高水平	连续污灌土壤 中的最高水平
砷	0.05	0.01	钴		0.05
铝	—	5.00	铜		0.20
镉	—	0.75	汞	0.002	—
钡	1.00	—	锰		0.020
铍	—	0.50	钼		0.21
镉	0.01	0.01	镍		0.20
铅	0.05	5.00	锌		2.00
铈	—	0.02	氟	—	—
钡	0.05		铬	0.05	0.10

实际上,随着工业的发展,工业废水种类日益繁多。尤其是造纸工业废水,组分极为复杂。因此,在利用废水灌溉农田时,必须慎重地分析其水质成分,并通过盆栽、小畦或养鱼等小型试验掌握它们对农作物、土壤及卫生的危害状况,以因地制宜地确定合理的水质标准,作为灌溉前进行预处理的依据。

(二) 作用机理

工业废水土地处理可有以下几种方式,具体做法与土地地形、土壤性质及废水特性有关:在相对平坦的土地上废水可喷洒到土壤上;废水顺斜坡流下,进入天然水体;废水可排入农田垄沟,进入灌溉系。

关于土壤对废水的净化作用机理,表 3-5 作出了比较详细的分析。

(三) 土地处理系统

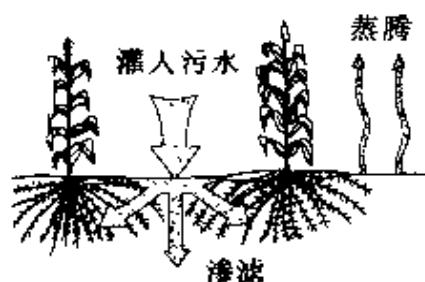
1. 慢速渗滤处理系统

这种系统是将废水投配到种有作物的土壤表面,废水在流经地表土壤—植物的系统时,得到充分净化,如图 3-35 所示。

该工艺目标是:处理废水,利用水与营养物使作物增产,发展草地与森林。

表 3-5 土壤对污水的净化作用

净化作用	作用机理
物理过滤	土壤颗粒间的孔隙能截留、滤除悬浮颗粒;土壤颗粒的大小、颗粒间孔隙的形状和大小、孔隙分布、水流流动通道的性质等都影响土壤的物理过滤的净化效率;土壤堵塞的控制;悬浮颗粒太多、溶解性有机物被微生物代谢生成产物以及有机物厌氧分解等都能引起堵塞;加强管理,掌握好灌水(湿期)与休田(干期)的交替轮换周期,能消除堵塞、恢复土壤截污过滤能力
物理吸附和物理沉积	土壤中黏土矿物等能吸附土壤中的中性分子——由于非极性分子之间的范德华力所致;污水中的部分重金属离子在土壤胶体表面因阳离子交换作用而被置换吸附并生成难溶态物被固定于矿物的晶格中
物理化学吸附	金属离子与土壤中的无机胶体和有机胶体由于螯合而形成螯合化合物;有机物与无机物的复合化而生成复合物;重金属离子与土壤进行阳离子交换而被置换吸附;某些有机物与土壤中的重金属生成可吸性螯合物而固定于土壤矿物的晶格中
化学反应与沉淀	重金属离子与土壤中的某些组分进行化学反应生成难溶性化合物而沉降,如调节、改变土壤的氧化还原电位能生成难溶性硫化物;改变 pH 值能生成金属氢氧化物;一些化学反应生成金属磷酸盐和有机重金属等而沉积在土壤中
微生物的代谢和有机物的分解	土壤中含有大量的异养性微生物能对土壤中的悬浮有机固体和溶解性有机物进行生物降解;厌氧状态时厌氧菌能对有机物进行发酵分解,对亚硝酸盐和硝酸盐进行反硝化脱氮



(a) 慢速渗滤系统的水流图



(b) 表面布水的慢速渗滤系统



(c) 喷灌布水的慢速渗滤系统

图 3-35 慢速渗滤系统

2. 快速渗滤处理系统

这种系统能使大部分排入的废水从表层土壤渗滤到地表以下，该法适用于砂土及砂壤土。快速渗滤处理系统是淹水/干燥交替运行。如图 3-36 所示。

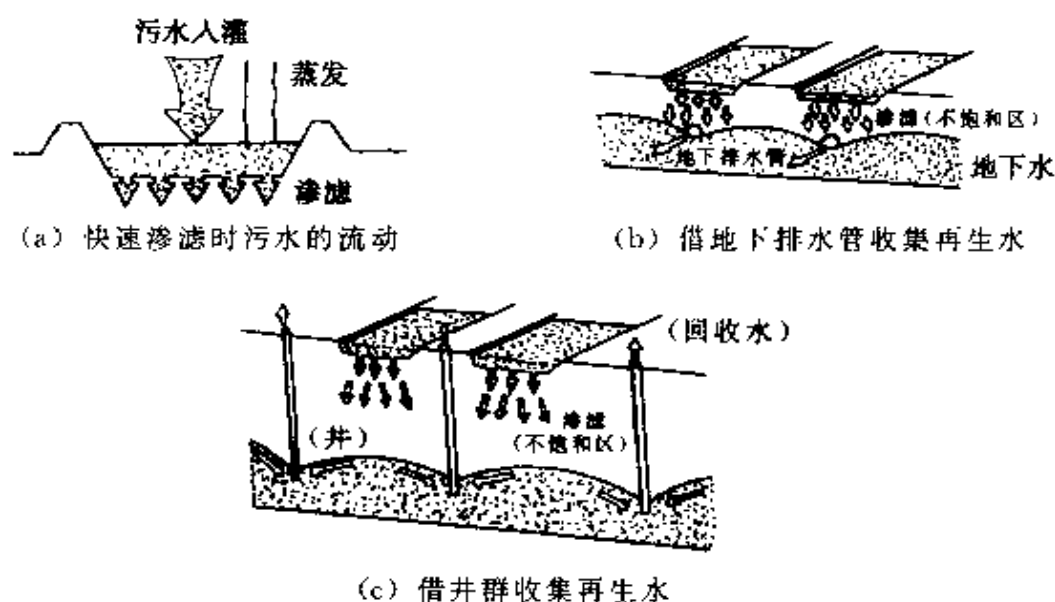


图 3-36 快速渗滤系统

该系统工艺目标是：补给地下水，用暗管或竖井收集、回收再生水。

3. 地表漫流处理系统

这一系统实际上是固定生物膜系统，废水由草地斜坡的高处排入，沿草地表层土壤流入地表径流集水沟，如图 3-37 所示。此法适

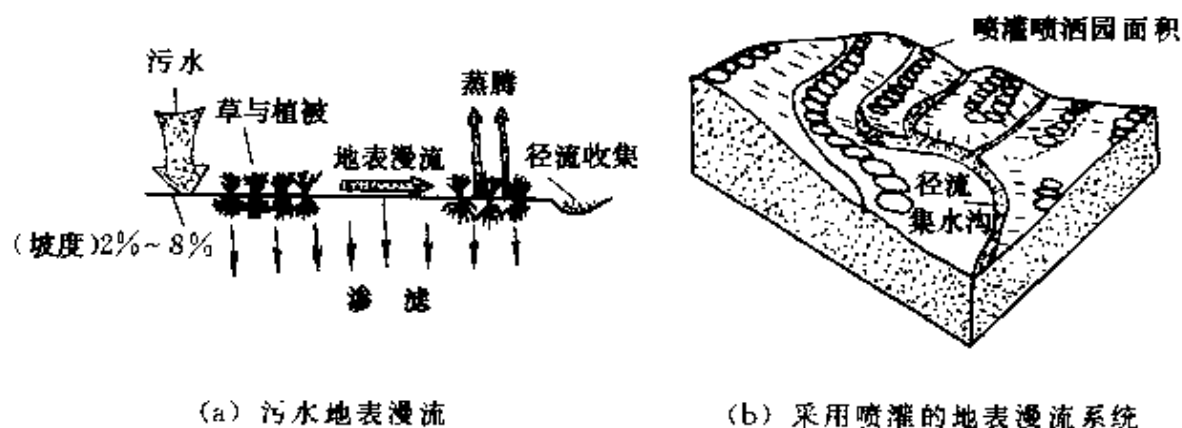


图 3-37 地表漫流系统

用于渗透慢的土壤，以及地表渗透而下层土不渗透的情况。

其工艺目标是：废水经处理后再进入湿地处理。

除上述 3 种处理系统外还有若干种其他处理系统，在此不作一一介绍。

（四）土地处理系统的运行负荷

评价土地处理系统可行性时，要综合考虑原废水水质、工艺净化能力、预处理要求、地区特性以及出水目标与应用等因素。当这些因素不出现限制性时，说明该废水在该地区使用土地处理法在技术上是可行的。然后，再从经济上考虑其适应性。

初步确定选用的某种土地处理工艺后，可利用典型的水力负荷及有机物负荷，含氮与磷的废水还要考虑氮磷负荷，估算所需土地面积。这样才能作出采用土地处理法的可行性科学论断。土地处理法在工艺设计中，通过必要的试验或调研确定合理的水力负荷和有机负荷数据计算处理场所需要的土地面积，是设计工作的主要内容。

表 3-6 给出了各类土地处理系统的水力负荷初估方法。表 3-7 是国外土地处理系统的制浆造纸工业废水的水力负荷与有机负荷。

表 3-6 各类土地处理系统的水力负荷初估

慢速渗滤处理系统	快速渗滤处理系统	地表（坡面）漫流处理系统
<p>水力负荷率的计算：</p> <ul style="list-style-type: none"> · 投配废水量（设计流量）÷ 降雨量 - 当地地区土壤水分的蒸发、蒸腾量 ÷ 渗滤水量（不包括径流量，应采取有效措施不让径流量进入系统） · 设计渗滤速率 < 最小土壤渗滤率 <p>最大设计渗滤率 = (4% ~ 10%) 最小土壤渗滤率</p> <p>最小土壤渗滤率通过清水试验求得，并根据氮负荷率、作物种类及气候等条件进行调整</p> <ul style="list-style-type: none"> · 通过收集资料确定土壤水分的蒸发量、蒸腾量以及降雨量 	<p>根据当地的土壤地质的调研，确定土壤的水力通水能力，还要通过试验测定土壤的渗滤率，并测定土壤垂直方向的通水能力</p>	<p>根据欲净化的原废水的水质及预处理程度来确定水力负荷率。通常，对于原废水，假定其水力负荷率为 0.3 ~ 20.0cm/周；对于一级处理出水，假定其水力负荷率为 10.0 ~ 25.0cm/周；对于二级处理出水，假定其水力负荷率为 20.0 ~ 40.0cm/周</p>

表 3-7 国外土地处理系统的水力负荷与有机负荷

工业废水种类	水力负荷 $\text{m}^3 \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	有机负荷 $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
纸浆白水	141.0	33.8
硫酸盐法制浆废水	131.0	25.1
半化学法制浆废水	673.2	80.0~187.0
纸板废水	71.1	11.6~26.7
脱墨造纸废水	303.0	96.1

注：当采用快速渗滤法时，水力负荷为 $3273\text{m}^3/(\text{hm}^2 \cdot \text{d})$ ，有机负荷 BOD 为 $106.8\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{d})$ 。

（五）土地处理系统的出水水质

废水经土地系统净化后所能达到的出水水质与采用的系统类型及水力负荷和有机负荷（可能还有氮、磷负荷）有关。表 3-8 给出了不同土地处理系统的处理目标、水力负荷与出水水质。

表 3-8 土地处理的目标与出水水质

土地处理系统	处理目标	水力负荷 $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$	出水水质
慢速渗滤处理系统	二级处理 或三级处理	0.5~6.0	$\text{BOD}_5 < 2\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{SS}) < 1\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{TN}) < 3\text{mg/L}^{(1)}$ ， $\rho(\text{TP}) < 0.1\text{mg/L}$ ， 粪便大肠杆菌：0
快速渗滤处理系统	二级处理 或三级处理 或回灌地下	6.0~125.0	$\text{BOD}_5 < 5\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{SS}) < 2\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{TN}) < 10\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{TP}) < 1\text{mg/L}^{(2)}$ ， 粪便大肠杆菌：10 个/100ml
地表漫流处理系统	二级处理，脱氮		$\text{BOD}_5 < 10\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{SS}) < 10\text{mg/L}^{(3)}$ ， $\rho(\text{TN}) < 10\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{TP}) < 6\text{mg/L}$ 。

① 脱氮取决于作物种类与管理；

② 在系统紧接附近地点测定，并根据水流运动距离的增长，去除率增高；

③ $\rho(\text{SS})$ 部分取决于所灌溉废水的性质和种类。

从表 3-8 可以看出, 慢速渗滤处理系统和快速渗滤处理系统均可达到二级处理或三级处理(深度处理)的水平, 而其他漫流处理系统能达到二级处理水平。

总之, 土地处理法具有投资少、运行费用低、净化效果好以及操作简便等优点, 但是该法需要大量土地, 且处理效果受季节影响。

在以上所讨论的各种生物处理系统中, 除了滴滤池外, BOD_5 去除率都可以满足要求。通常在选择处理方案时, 还要考虑以下几个方面: BOD_5 及悬浮物的去除率; 操作难易程度; 对气候变化的敏感性; 对处理负荷波动的适应性; 能量消耗情况; 营养物需求水平; 污泥产量及性质以及对场地的要求等。

参 考 文 献

- 1 Springer Allan M. Indu. Envir. Control-pulp and Paper Industry, 2nd, Atlanta: TAPPI, Press, 1993
- 2 Barton D A. Environmental Processes, 1987, 6 (4): 245~256
- 3 Nagamany N N. and Speece R E. Environmental Science Technology, 1988, 22 (11): 1349~1357
- 4 Suntio L, Shiu W. Y, and Mackay D. Chemosphere, 1988, 17: 1249~1290
- 5 王洪臣主编. 城市污水处理厂. 北京: 科学出版社, 1997
- 6 北京市环保所编. 水污染防治手册. 上海: 上海科学出版社, 1989
- 7 张自杰主编. 环境工程手册. 北京: 高等教育出版社, 1996
- 8 许保玖编著. 当代给水与废水处理原理. 北京: 高等教育出版社, 1991

第四章 厌氧处理法

第一节 概 述

工业废水中有机物含量较高时，往往不宜直接采用好氧生物处理法，而应优先考虑厌氧处理，即在无氧条件下，由兼性菌和厌氧菌降解废水中的有机物，同时产生以 CH_4 为主的污泥气。近年来，厌氧法在造纸工业废水处理中应用得越来越多。

与好氧处理法相比，厌氧处理法有许多优势，主要表现在以下几个方面。

(1) 不需设置曝气装置，这样既节省能量，又减少了设备投资。

(2) 降解单位质量有机污染物，产生的生物固体量较少。仅相当于好氧处理法中的 $1/3 \sim 1/5$ 。

(3) 厌氧生物物质 (Biomass) 中约有 11%N 与 20%P，生物物质产量较少，则对 N 与 P 的需求量也较少。

(4) 每降解 1kgCOD，产 CH_4 约为 0.35m^3 ，既消除污染，又回收了能源，一举两得。

(5) 厌氧系统可以在中止供给营养物的情况下，12~18 个月内微生物性质不会发生严重的退化。

(6) 厌氧法具有较强的耐有机物冲击负荷能力。

但厌氧法也有一定的局限性。

(1) 相对每单位生物量的基质去除率较低，为同一基质好氧处理时的 $1/4 \sim 1/10$ 。

(2) 污泥增长慢，去除 1kg 的 COD，产生 0.04~0.08kg 的悬浮固体。因此厌氧反应器初次启动缓慢，而且在正常运行中，突然废水流量下降时，维持系统生物污泥量是十分重要的问题。

(3) 厌氧过程中会产生 H_2S 、硫醇、有机酸、醛类等化学物质，

其中有的物质既有恶臭，又有腐蚀性。

(4) 某些物质，诸如氧化性物质 (O_2 、 H_2O_2 、 Cl_2 等)、 H_2S 、 HCN 以及包括树脂酸在内的某些高浓度的木材提取物，对厌氧微生物有一定的抑制作用与毒性作用。

20 世纪 50~60 年代，曾试用厌氧法处理制浆造纸工业废水，但没有达到预期的效果，主要是因为对厌氧过程中的生物化学与微生物学缺乏认识，对系统设计缺乏经验。70 年代，厌氧技术有了突破性进展，使厌氧法在制浆造纸工业废水处理上取得了成功。80 年代初，瑞典的一个亚硫酸盐制浆造纸厂首先应用了厌氧接触法，接着，在荷兰首先出现了上流式厌氧污泥床 (UASB) 技术。

截止到 1994 年 2 月，荷兰的某些公司设计制造的处理制浆造纸厂废水的 UASB 系统就有 47 个，其中反应器最大容积达到 $15600m^3$ 。

在我国，“七五”期间，对 UASB 法处理石灰草浆蒸煮废液进行了系统的研究，还在 128L 反应器内进行了扩大试验、 $34m^3$ 反应器内进行了中试，都取得了成功。

第二节 厌氧法中生物化学与微生物学基础

1967 年，Brgant 提出，厌氧生物降解有机物是涉及 3 个基本细菌群的多段过程，经过这些过程，结构复杂的有机物经过一系列的中间产物，最终产生 CH_4 和 CO_2 等。整个过程可以表示如图 4-1。

图 4-1 表明，复杂的高分子量可溶性有机物（即碳水化合物、脂类、蛋白质等）及颗粒状有机物，在第一阶段首先被水解成简单有机物（即单糖、氨基酸、甘油及脂肪酸等）。这些简单有机物在发酵阶段，即第二阶段，通过产酸菌转化成较高级的有机酸（如丙酸、丁酸）和醋酸，还有 H_2 和 CO_2 。较高级的有机酸在第三阶段通过产乙酸菌的作用，进一步转化成醋酸与 H_2 。产酸菌和产乙酸菌属于一个既包括兼性厌氧微生物又包括专性厌氧微生物的大的不同种群。

最后一个阶段由产 CH_4 菌来实现，产 CH_4 菌包括甲烷杆菌属 (*Methanobacterium*)、甲烷八叠球菌属 (*methanosarcina*) 及甲烷球

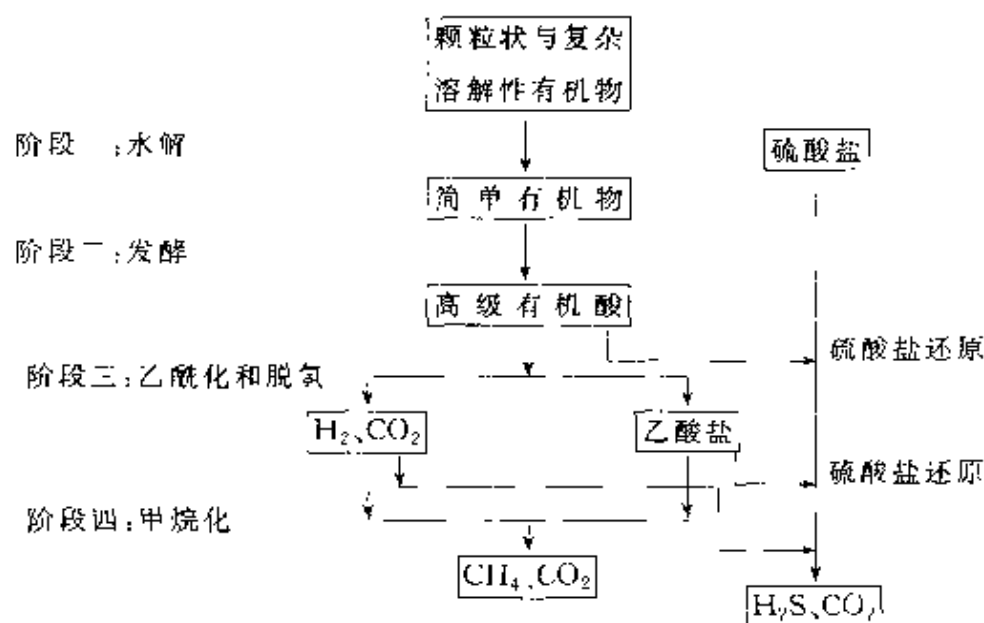


图 1-1 厌氧代谢生成 CH_4 的 4 个阶段

菌属 (*Methanococcus*)。甲烷菌是专性厌氧菌。目前已分离出 12 种甲烷菌，它们在形态上有明显差别。这些专性厌氧微生物在代谢过程中能够利用甲酸、甲醇、 CO 、乙酸、 H_2 和 CO_2 ，最终产物是 CH_4 。

当有无机硫在水中存在时，硫酸盐还原细菌——脱硫弧菌 (*Desulfovibrio*) 也很重要。它除了能将乳酸、丙酮酸以及乙醇转化成 H_2 、 CO_2 及乙酸外，在有硫酸盐及亚硫酸盐存在时，首先将 SO_4^{2-} 还原成 SO_3^{2-} ，产生 H_2S 。来自酸性亚硫酸盐浆、中性亚硫酸盐半化学浆、牛皮纸浆、化学机械浆及化学热磨机械浆等多种制浆厂和以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作上浆剂的造纸厂的废水，其中都会含有不同量的无机硫化物，因此都会有上述的代谢过程。硫酸盐还原菌在有机物的代谢过程中，把硫酸盐与亚硫酸盐作为电子受体， H_2S 与 CO_2 作为最终产物。由图 4-1 可以看到，硫还原菌与甲烷菌都利用和竞争同一基质，所以硫酸盐还原菌的代谢作用会使 CH_4 产量下降，而且产生的 H_2S 对甲烷菌有毒性作用，会进一步影响整个系统的正常工作。

第三节 废水特性与可厌氧性

木材或其他含纤维素原料的机械和化学制浆过程中，使得原料中有机物溶解，如木素及木材提取物（碳水化合物、乙酸和其他有

机酸、甲醇和其他低级醇等)。用热磨机械浆(TMP)制纤维板的工厂排水的化学特性见表4-1。

表4-1 热磨机械浆制纤维板厂废水水质

单位: %

参 数	白 水 ^①			总排水 ^②
w(总木素)	16.1	23.0	17.3	25
w(碳水化合物)	42.0	45.8	56.1	16
w(糖醛酸)	7.5	8.3	7.8	8
w(乙酰基化合物)	2.2	2.6	2.5	4
w(灰)	6.0	5.2	2.0	30
w(其他)	24.0	11.1	23.4	13

① 二次典型的监测数据。

② 典型的监测数据。

注: 以总干固形物为100%。

由表4-1可见,在全厂总排水中,木素为主要成分,它是不易为生物降解的物质。碳水化合物、糖醛酸、乙酰基化合物(有机酸)在好氧与厌氧条件下,都容易被微生物代谢,这部分化合物占排水中总有机物量的40%~60%。

加拿大废水环境技术中心,从其国内21个纸浆造纸厂内选出42股废水作了可厌氧处理性能调查。结果表明,来自牛皮纸浆厂、亚硫酸盐浆厂、机械浆厂及半化学浆厂的23股废水可以用厌氧法处理。其他19股废水,如果采用一定措施(如消除某些抑制性因素),也可以有效地进行厌氧处理。

某些机械浆厂、化学机械浆厂和化学浆厂的制浆废水与漂白废水的化学性质、生化性质、及物理性质汇编在表4-2至表4-4中,这些废水的厌氧处理试验研究都取得了成功,其中有的废水厌氧处理装置已投入了生产运行。

由上面各表可以看到,这些废水中有机物的主要部分都是有机酸或醇。由图4-1可以看出,这些化合物的降解将越过厌氧降解4个阶段中的前2个阶段,即不经过水解与产酸阶段,而经过产乙酸和脱氢阶段(即第三阶段),形成 CH_4 的前驱物其中包括乙酸盐、氢及

CO₂。然后由甲烷菌的作用，甲酸、乙酸和甲醇直接转化成 CH₄。

表 4-2 机械浆和化学机械浆废水特性

参 数	TMP	TMP	CTMP
COD/mg · L ⁻¹	5 600	7 210	6 000~9 000
BOD ₅ /mg · L ⁻¹	2 800	2 800	3 000~4 000
BOD ₅ /COD	0.50	0.39	0.14~0.5
ρ(碳水化合物)/mg · L ⁻¹	1 230	2 700	1 000
ρ(乙酸)/mg · L ⁻¹	—	235	1 500
ρ(甲醇)/mg · L ⁻¹	—	25	—
ρ(悬浮固体)/mg · L ⁻¹	810	383	500
ρ(总氮)(以 N 计)/mg · L ⁻¹	—	12	—
ρ(总磷)(以 P 计)/mg · L ⁻¹	—	2.3	—
ρ(总无机硫)	72	167	—
pH 值	4.2	—	—

表 4-3 化学浆厂污冷凝水的特性

参 数	酸性亚硫酸盐厂 污冷凝水	硫酸盐浆厂 污冷凝水
COD/mg · L ⁻¹	4 000~8 000	16 000
BOD ₅ /mg · L ⁻¹	2 000~4 000	10 700
BOD ₅ /COD	0.50	0.67
ρ(总挥发酸)(以 HAC 表示) ^a /mg · L ⁻¹	3 650	16
ρ(甲醇)/mg · L ⁻¹	250	—
ρ(糠醛)/mg · L ⁻¹	250	—
ρ(总氮)(以 N 表示)/mg · L ⁻¹	—	306
ρ(总磷)(以 P 表示)/mg · L ⁻¹	—	1.0
ρ(总无机硫)/mg · L ⁻¹	800~850	91
pH 值	2.5	10.2
总碱度(以 CaCO ₃ 计)/mg · L ⁻¹	—	1.060
温度/℃	25~50	—

^a 包括乙酸和甲酸。

表 4-4 制浆与漂白废液的特性

参 数	中性亚硫酸盐半化学浆			硫酸盐浆漂白
	制浆废液	木片清洗废水	抄纸废水	工序碱抽提废水
COD $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	39 800	20 600	5 020	1 124~1 738
BOD ₅ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1 330	12 000	1 600	128~184
BOD ₅ /COD	0.33	0.58	0.32	0.11
ρ (碳水化合物) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	621	3 210	619	-
ρ (乙酸) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3 200	8 200	54	0
ρ (甲醇) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	90	70	9	40~76
ρ (乙醇) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5	990	-	0
ρ (悬浮固体) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	253	6 095	800	37~74
ρ (总氮)(以 N 计) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	35	86	11	-
ρ (总磷)(以 P 计) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10	36	0.6	-
pH 值		—	—	10.1
碱度(以 CaCO_3 计) $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		—	—	275~755

第四节 厌氧处理过程动力学

一、基质去除

有机物去除速率，即每天去除有机物（BOD、COD、TOC）的量，取决于能有效进行代谢的活生物质的量，也取决于这些生物质与基质的接触情况。

基质去除率与生物质的量的关系一般可以表示为 F/M ，当生物质的量相对于供给的可降解有机物的量是过剩的时候，则处理效率可用下式表示：

$$\frac{F_r}{M_v} = K \left[\frac{S_e}{S_0} \right] \quad (1-4-1)$$

式中 F_r —— 每天被去除的基质量， kg/d ；

M_v —— 与基质接触的挥发性生物质的量， kg ；

K —— 基质去除速率常数，即 1kg 挥发性生物质每天去除有机物（ BOD_5 ）的质量， $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ；

S_e —— 出水中可溶性基质（即 BOD_5 ）浓度， mg/L ；

S_0 —— 进水中可溶性基质（即 BOD_5 ）浓度， mg/L 。

制浆造纸废水厌氧处理中的 K 值, 在 35°C 下, 一般为 $2\sim 5\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。相似废水的好氧处理的 K 值一般为 $7\sim 17\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。

为了得到与好氧处理相近的处理效率, 厌氧系统需要 $3\sim 4$ 倍于好氧系统的生物质。因此, 厌氧法在制浆造纸工业上很适于作为一个预处理步骤, 以便减少有机负荷, 而不宜作为一个单独的系统去达到高质量的出水。厌氧处理后的好氧处理出水可获得很低的浓度, 达到很高的去除率。

二、生物质产量

厌氧处理与好氧处理一样, 有机物降解过程中生物质产量可用下式表示:

$$Y = aF_r - bM_v \quad (4-4-2)$$

式中 Y ——剩余挥发性生物质的产量, kg/d ;

a ——污泥增长系数, 即从 1kg 溶解性基质合成的挥发性生物质的质量数, kg/kg ;

F_r ——每天去除的基质 (BOD_5 或 COD) 的质量, kg/d ;

b ——内源代谢的生物质分数, 即 1kg 挥发性生物质在内源代谢过程中每天消耗的质量数, $\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;

M_v ——与基质接触的挥发性生物质的量, kg 。

上式两边同除以 M_v , 即得到:

$$\frac{1}{\Theta_c} = \frac{Y}{M_v} = a \left\{ \frac{F_r}{M_v} \right\} - b \quad (4-4-3)$$

式中 Θ_c ——污泥龄, 或细胞平均停留时间。

a 、 b 主要取决于基质的组成。用实验法确定厌氧法处理制浆造纸厂废水的 a 与 b 值尚未见报道。但是基于含有机酸和碳水化合物 (机械制浆或化学制浆中的木材抽提物中的组分) 的废水处理技术开发中得到的数据, 表 4-5 给出了生物固体产率系数范围。

制浆造纸废水厌氧处理过程中的 a 、 b 值约为好氧处理时的 $1/3$ 。

三、温度对动力学常数的影响

所有的生物处理系统, 其代谢速率都是受温度影响的。如上所

述。与好氧法相比，用厌氧法处理废水时，基质去除速率常数明显较小，在低于适宜温度时，厌氧法的去除效率对温度特别敏感。

表 4-5 系数 a 与 b 值的范围

有 机 物	合成系数 a		内源代谢系数 b'	
	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$		$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	
碳水化合物	0.01~0.18		0.02~0.03	
乙 酸	0.04~0.06		0.011~0.015	
混合有机酸	0.04~0.06		0.015	

① a 单位为 mg/mg ，即表示去除 1mgCOD 产生的挥发性悬浮固体质量；

② b 单位为 $\text{mg}/(\text{mg} \cdot \text{d})$ ，即 1mg 挥发性生物质在内源代谢中每天消耗的质量。

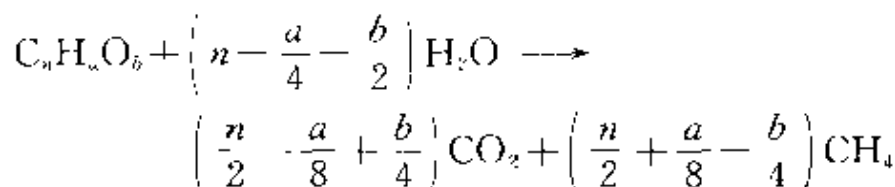
考虑到许多制浆造纸厂废水有相对较高的温度 ($50 \sim 85^\circ\text{C}$)，有人研究了在嗜热菌的适宜温度区间 ($55 \sim 60^\circ\text{C}$) 进行厌氧处理系统的操作，但应用得还不够广泛。当前处理制浆造纸废水的完全厌氧法 (即不与好氧法联合)，都属中温厌氧法，其适宜温度为 $32 \sim 36^\circ\text{C}$ 。速率常数与温度的关系可以表示为：

$$K_1/K_2 = \theta_T^{T_2 - T_1} \quad (4-4-4)$$

其中， K_1 与 K_2 分别为 T_1 与 $T_2 (^\circ\text{C})$ 温度下的基质去除速率常数。根据 Fair 等对典型污泥厌氧消化的研究结果， θ_T 取 1.05；而对制浆造纸废水厌氧处理中的 θ_T ，还未见报道。

第五节 生物气产量及组成

有机化合物厌氧代谢产生 CH_4 及 CO_2 量可由下面公式计算：

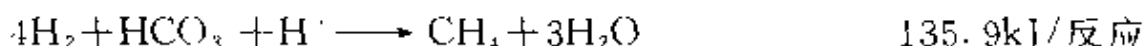


前已述及，每去除 1kgCOD ，将产生 0.35m^3 (标准状态) 的 CH_4 ；而在一定的 pH 值和阳离子浓度下， CO_2 极易溶于水转化成重碳酸盐碱度 (Bicarbonate alkalinity)，因此，生物气中的 CO_2 量取决于基质组成，也取决于反应器的 pH 值， CO_2 产量随 pH 值的增加而减少。

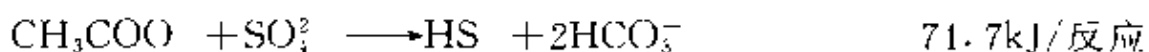
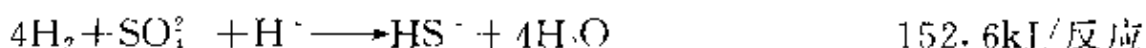
除了 H_2S 对厌氧微生物有毒性外，由于制浆造纸废水中硫酸盐

和亚硫酸盐的存在,减少了 CH_4 的生成量,明显地影响整个反应过程的经济性。如前所述,这是由于硫还原菌与 CH_4 菌竞争利用乙酸和 H_2 的结果。由下面的两组反应不难看出这一点。

生成 CH_4 反应:



硫酸盐还原反应:



还原 1kg 硫酸盐或亚硫酸盐(以 S 计)需要 2kg COD,因此,还原 1kg 硫减少 0.7m^3 的 CH_4 产量。

第六节 营 养 物 质

基质组成也直接影响厌氧处理效果及微生物的增长。但与好氧法相比,厌氧法对废水中氮与磷的含量要求较低。一般情况下,只要达到 $\text{COD}:\rho(\text{N}):\rho(\text{P})=800:5:1$ 即足够了。

其实,对氮与磷的需求量与产生的净生物质量成正比。对于厌氧生物物质,氮的需求量大约是净细胞产量的 11%,这是根据 $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ 的实验细胞组成计算的。磷大约为净细胞产量的 2%。

在本书第一章中已提到,除了使用酸性亚硫酸氨法制浆厂外,一般制浆造纸厂排出的废水中都缺乏无机氮与磷。但是由于厌氧过程中生物固体产量较少,因此也减少了氮与磷的需求量,其量约为好氧法的 1/3,甚至更少。

近来的研究表明:在磷非常缺乏时,细胞增长速率变小,但甲烷化过程进行得很好。由此可见,可以用磷的加入量控制剩余污泥量。

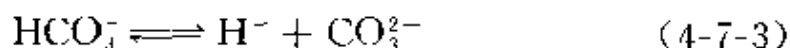
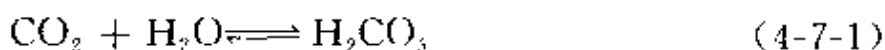
此外,还需要痕量的其他几种无机元素,其中包括铁、镍(1~5mg/L)、钴、钼和硒(约 0.05mg/L)。

第七节 pH 值与碱度

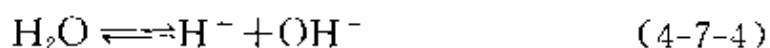
产生 CH_4 的最适宜的 pH 值是 7.0~7.5, pH 值低于 6.5~6.8

时, 由于 CH_4 菌生长受到抑制, CH_4 产量将下降; pH 值低于 6.0 或高于 8.5~9.0, 厌氧系统将停止 CH_4 的产生。

工艺过程中对 pH 值的控制能力, 主要与厌氧反应过程中产生有机酸和 CO_2 有关。在与大气隔绝的反应器中, CO_2 在水中存在如下平衡关系:



此外, 还存在水的离解关系:



根据化学质量作用原理, 可得到下列 3 个关系式:

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] \quad (4-7-5)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (4-7-6)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (4-7-7)$$

式中, K_1 、 K_2 分别为 H_2CO_3 的第一与第二离解常数; K_w 为水的离子积; $[\]$ 表示物质质量的浓度, mol/L。

文献上数据已证明, 在厌氧处理常用的温度和 pH 条件下, K_2 和 K_w 值都比 K_1 小 5~7 个数量级, 因此可按式 (4-7-5) 估计厌氧反应器内的 pH 值, 即:

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg([\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]) \quad (4-7-8)$$

由式 (4-7-5) 可见, 厌氧反应器内的 pH 值主要是由 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_2]$ 比值来确定。当反应器内有机酸浓度提高时, 式 (4-7-2) 与式 (4-7-3) 表示的反应将向左进行, $[\text{HCO}_3^-]$ 下降, $[\text{CO}_2]$ 上升, 由式 (4-7-8) 可见, pH 值将下降。如果反应器内 $[\text{HCO}_3^-]$ 较高, 则有机酸的增加引起 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ 的比值变化不至于十分明显, pH 值也就不会有明显变化。因此厌氧反应器内的碳酸氢盐碱度是反应器内控制 pH 值的能力的量度。或者说, 碳酸氢盐碱度是维持厌氧反应器内 pH 值的缓冲剂。

在厌氧过程中, 碱度的补充往往是必要的, 如添加石灰、苏打

或苛性碱。但是在有机酸盐正常降解时会释放阳离子，如醋酸钠降解时释放 Na^+ ，也可以与 CO_2 反应生成碳酸氢盐缓冲剂。规定厌氧反应器内碳酸氢盐碱度是很困难的，也是不适当的，因为废水的性质及有机物负荷各不相同。

但是有的文献认为，重碳酸盐碱度在 $1\,000\sim1\,500\text{mg/L}$ （以 CaCO_3 表示）范围内可以维持接近中性的 pH 值。

制浆造纸废水的成分包括有机酸、有机酸盐、乙醇、乙醛、酮类及碳水化合物，补充碱度的必要性取决于所处理的废水的组成及需要维持的厌氧反应器内挥发酸的浓度。

第八节 抑制性和毒性

厌氧菌对有抑制性和毒性的化合物有一定的适应性，但是与好氧菌比，厌氧菌增长速率小，所以抑制性和毒性作用一旦发生，则会持续很长时间。

制浆造纸废水中有抑制性及毒性作用的化合物包括：无机硫化物（如硫酸盐、亚硫酸盐和硫化物）、氧化物（如 H_2O_2 ）、挥发性有机酸、重金属、木材提取物（如树脂酸）、有机填充剂（如强螯合剂 DTPA）等。

无机硫化物毒性的大小排序如下：硫酸盐 \leq 硫代硫酸盐 \leq 亚

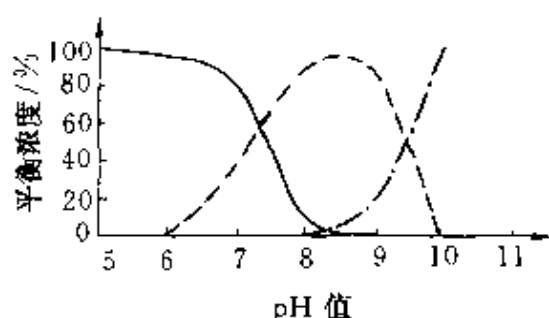


图 4-2 H_2S 及其离解产物的
平衡浓度与 pH 值的关系

—— H_2S ；- · - · HS^- ；- - - S^{2-}

硫酸盐 \leq 硫化物，硫酸盐浓度允许达到 5g/L ，而溶解性 H_2S 浓度达到 50mg/L 就会对厌氧菌有抑制作用，但是厌氧微生物经过驯化后，溶解性硫化物浓度允许达到 200mg/L 。

水中 H_2S 分两步离解，其各种形态在水中的平衡浓度取决于 pH 值，详见图 4-2。

未离解的 H_2S 是最毒的硫化物，在适当范围内，可以通过提高 pH 值，降低其毒性，以适应在较

高总硫化物 ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$) 的浓度下, 进行厌氧生物处理的需要。或者用其他方法将无机硫去除 (详见本章第十六节)。已经证明, 制浆造纸废水中的有机硫化物, 尤其是木素磺酸盐, 在厌氧条件下是不能被分解的。因此只有无机硫化物可以转化成有毒性作用的硫化氢。

产 CH_4 菌是严格厌氧的微生物, 需要高度的还原性环境。因此在厌氧法中, 氧及其他氧化物的存在对 CH_4 菌都会有毒害作用。 H_2O_2 常常用于漂白机械浆, 应特别关注。但是产酸菌都能产生过氧化氢酶, 所以, 不管是产酸菌的生物催化作用还是与还原性化合物的化学作用都会使过氧化物分解。

当厌氧处理后再接续好氧处理时, 可将剩余好氧活性污泥 (含有产酸菌) 与含有 H_2O_2 的废水在脱毒预处理段中混合处理, 然后进入厌氧处理段。

如果没有维持适宜 pH 值的条件, 挥发酸浓度达到 $2\,000\text{mg/L}$ 以上时, 挥发酸可能成为毒物。但只要挥发酸被中和, 就可达到较高的处理效果。经过适当驯化后的颗粒污泥, 在 $\text{pH}=7.4$ 时, 挥发酸的允许浓度还可以增高, 甚至达到 $4\,000\sim 7\,000\text{mg/L}$ 时也没有显示毒性。

重金属是厌氧微生物的毒物, 因为它们能与酶反应而阻碍代谢作用。但是在造纸废水处理中, 这并不重要, 因为它们可能以硫化物形式被沉淀, 而且 Fe、Ni 常常都是必加的, 以满足微生物生长需要。

高浓度的木材提取物是厌氧菌的毒物, 其中包括树脂酸和挥发性萜烯, 缩合单宁和可水解单宁。但据介绍, 在较高 pH 值下, 短时间内通入空气, 可使低分子量的单宁聚合成无毒物。漂白废水中氯代酚, 尤其是五氯代酚及氯代甲烷都是极强的毒物, 但是可以驯化厌氧菌, 提高其耐受毒物的能力。有机螯合剂 DTPA (二亚乙基三胺五乙酸盐) 也是对厌氧微生物有毒性的, 但是, 当浓度在 $100\sim 400\text{mg/L}$ 范围内时, 其毒性很小, 而且一般废水中, 其浓度多小于这个范围。DTPA 可以与金属离子螯合, 从而可能引起细菌所需要

的微量元素的缺乏。然而,在 CTMP 废水处理实践中,尚未发现这一问题。有一些有机化合物可以通过与 Al、Fe、Ca 盐的作用被解除毒性。

第九节 废水可厌氧性的实验研究实例

一、研究的基本情况

对硫酸盐纸浆厂污冷凝水往往采取回用与处理相结合的措施,即把污染程度较轻和温度较高的蒸发器冷凝水用于洗涤未漂浆或用于苛化工序,把污染程度较重的蒸发器冷凝水与蒸煮锅喷放蒸汽的冷凝水进行处理。

国外从 20 世纪 70 年代初才重视对污冷凝水处理的研究,相继出现了一些处理装置。处理方法中采用较多的是汽提法,按所用介质的不同又分为空气汽提法与蒸汽汽提法。前者设备简单,基建费用低,动力消耗少,硫化物去除率可达 90%,但 BOD_5 去除率仅为 10%~20%,且不能回收松节油。而蒸汽汽提法得到了广泛的应用,如日本与北美的一些工厂先后建起了蒸汽汽提装置,不仅可去除 95% 的硫化物与 60%~85% 的其他有机物,并将这些污染物浓缩到可燃烧的浓度,还可回收部分松节油;但是其能耗高,设备较复杂,汽提塔常因纤维堆积造成堵塞;污冷凝水易起泡,给操作带来困难。

为了探索用厌氧法处理某硫酸盐浆厂污冷凝水的可行性,作者曾对该厂污冷凝水的可厌氧性进行了静态实验评价,并探索其厌氧降解动力学规律,又通过长时间的运行实验考察了在标准 UASB 反应器中处理此污冷凝水的可行性。

二、可厌氧降解性研究

(一) 主要材料及药品

(1) 污冷凝水 pH 8.9, 碱度(以 $CaCO_3$ 计) 800~2 000mg/L, COD 1 000~2 000mg/L, ρ (醇类) 200~1 000mg/L, ρ (酚类) 1~15mg/L, ρ (VFA) 450~600mg/L, ρ (K-N) 40~100mg/L, ρ (T P) 0.6~2mg/L。

(2) 污泥 取自某水处理厂，经淘洗与离心脱水， ρ (VSS) 12.5mg/L。

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 Na_2HPO_4 及 NaAc 均为化学纯药品，使用前用蒸馏水配成水溶液。

(二) 实验方法

1. 厌氧降解性及毒性研究

向 5 个有效容积为 120ml 的锥形反应瓶内，分别投入 0 (空白)、20、40、60、80ml 的污冷凝水及相同量的 NaAc (相当于 CH_4 的理论产量为 25ml 的量)；并加入不同量的 Na_2HPO_4 ，使各瓶内的 $\text{COD} : \rho(\text{N}) : \rho(\text{P}) = 350 : 5 : 1$ 。用 19ml 污泥为各反应瓶接种。再向各瓶加入不同量的蒸馏水，使它们的反应混合物体积均为 100ml。盖紧瓶塞，由塞上的玻璃管所接的软管使反应瓶与装有 0.5mol/L NaOH 的史氏管相通，如图 4-3 所示。将反应瓶置于 $(39 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的振荡水浴上。厌氧反应产生的气体经史氏管内 NaOH 吸收后，进入了此管上部计量空间内，随时可读出产气 (CH_4) 量。24h 实验结果表明，各瓶的净产气量 (即与空白瓶内产气量之差) 分别为 3.1、6.0、9.4、12.8ml。可见净产气量与反应瓶内所加污冷凝水量 (20ml、40ml、60ml 及 80ml) 近似于正比。而且与空白瓶比较，各反应瓶产气均无滞后现象。由上述结果可以认为所用的污冷凝水对厌氧微生物没有毒性作用，否则，加入污冷凝水越多，进入反应器的毒物越多，产气量通常不会成比例递增。这表明所用污冷凝水有很好的厌氧降解性。

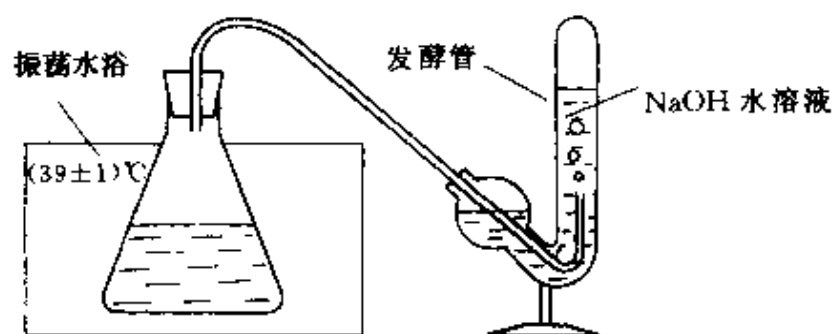


图 4-3 污冷凝水的厌氧降解性实验

2. 动力学研究

在有效容积为 5L 的反应瓶内, 加入污泥及污冷凝水各 2.5L, $\rho(\text{VSS})$ 为 5.9g/L , 置于 $(39\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴内, 振荡反应瓶, 使物料处于完全混合状态, 进行厌氧反应, 每 4h 取样分析 COD 浓度。实验结果如表 4-6。表中 S_0 与 S_t 分别表示反应瓶内初始 COD 浓度与 t 时刻的 COD 浓度。

表 4-6 COD 随时间的变化

t/h	0	4	8	12	16	20	24
$S_t, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1854.0	917.9	634.5	476.7	383.9	321.5	238.4
$(S_0 - S_t)/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$		226.8	152.4	114.8	91.9	76.6	67.3

将表 4-6 中的 S_0 、 S_t 及 t 数据, 按基于 Monod 方程推导出的完全混合式曝气池中基质好氧降解速率方程式:

$$(S_0 - S_t)/t = K_m S_t \quad (4-9-1)$$

作线性回归, 结果得到: $K_m = 0.24\text{h}^{-1}$, 相关系数为 0.98。这表明在本研究中, 污冷凝水中有机物厌氧降解平均速率, 即 $(S_0 - S_t)/t$, 与水中有机物浓度成正比。即与完全混合式曝气池中基质好氧降解动力学规律相同。

3. UASB 反应器中的厌氧处理研究

有机玻璃制成的 UASB 反应器, 高 1.7m, 直径 0.1m, 有效容积 17.0L, 置于保温箱内, 污冷凝水由蠕动泵经过置于 $(15\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中的不锈钢蛇管打入 UASB 中, 维持反应温度为 $(39\pm 1)^\circ\text{C}$, 水中加入营养盐, 保持 $\text{COD}:\rho(\text{N}):\rho(\text{P})=350:5:1$ 。由 UASB 反应器进水与出水的 COD 分析数据计算出 COD 去除率及容积负荷, 由湿式流量计记录累计产气量。表 4-7 给出了在 185d 的连续实验中不同负荷下的一些典型实验结果。

实验结果表明, 当容积 COD 负荷 $\leq 4.5\text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时, COD 去除率为 75%~85%, 在运行的最后 1 周, 容积负荷增加到 $10\text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, COD 去除率下降幅度较大, 其原因可能是: ①由于容积负荷增

表 4-7 UASB 反应器连续运行中的典型数据

容积 COD 负荷 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	1.21	1.8	3.2	4.5	10.0
COD 去除率 %	85	80	79.2	75	72
产气率(标态) $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0.24	0.22	0.19	0.17	0.16

加,停留时间下降幅度较大,使有机物与微生物来不及充分接触;②由于在较短的时间内负荷增加较大,微生物不能适应环境的急骤变化,使其代谢功能受到一定程度的抑制。在 UASB 反应器运行 71d 时,污泥床中出现了颗粒污泥,而且随着运行时间的增长,污泥颗粒化程度在增加,污泥指数由运行初期的 68 下降到 38 以下,表明污泥沉降性能越来越好。污泥颗粒化大大改善了三相分离器的分离效果,在颗粒污泥内可能形成较为密实的生物膜,保护甲烷菌使其不易流失,从而使反应器运行变得更稳定。

三、结论

某硫酸盐浆厂污冷凝水中的有机物具有很好的可厌氧性,其降解规律为 $(S_0 - S_t)/t = K_m S_t$ 。在 UASB 反应器中处理污冷凝水是可行的,在容积 COD 负荷小于 $4.5 \text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时去除率可达 75%~85%,而且能形成颗粒污泥。可见此法容积负荷较高, COD 去除率也令人满意,还具有运行稳定、费用较低、可生成副产品 CH_4 等特点,是一种有前途的方法。

第十节 厌 氧 塘

厌氧塘是 20 世纪 40 年代起被使用的厌氧构筑物,应用这种构筑物的厌氧系统流程如图 4-4 所示。

首先向废水中加入营养物,如果需要的话,还要调节 pH 值。厌氧塘可以是一个简单池子,但也可以是多级串联池或并联池,多是土质结构,上面覆盖一层维持缺氧条件的合成材料膜,这样也有利于收集有机物厌氧降解产生的生物气和控制臭味。厌氧生物质在池内产生,并由于污泥气的混合作用而保持部分悬浮态。另外,废水

与生物质的混合和接触还可以通过低速混合器和污泥循环得到强化。塘内颗粒物沉降是一个重要特点。设计塘时应考虑到提供粒子水解与降解所必需的时间。污泥气由膜盖顶经多个出气口收集。

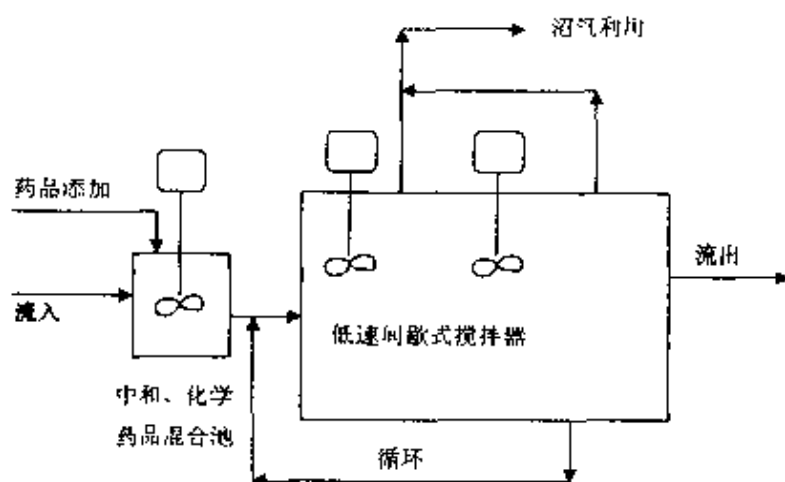


图 4-1 厌氧塘

厌氧塘虽然没有十分广泛地应用于制浆造纸工业废水处理中，但它有如下许多优点。

① 可沉降颗粒物能在塘内停留几个月（甚至几年），因此能够被充分降解。这就能很好地适应制浆造纸厂高浓度废水处理的需要。这些废水可以是来自于机械制浆厂或化学制浆厂的含有较高纤维成分的废水。

② 对于包括活性污泥法的废水处理联合系统，剩余污泥也可以同进入厌氧塘的水混合起来在塘内厌氧消化，去除固体物。这样，来自于厌氧、好氧联合处理系统的总的需要处理的生物污泥量减少了。

③ 反应器容积大，有利于有机负荷及 pH 值等水质特性的均一。

④ 操作简单。

⑤ 与其他系统相比，投资少，操作费用低。

但其缺点是：占地面积大，在许多制浆造纸厂的应用中，为达到 75%~90% 的 BOD_5 去除率，需最低的水力停留时间为 7~10d，塘的表面积大，所以热损失多；还要经常排塘底污泥；从较大的塘

表面积收集气体也很不方便。

1979 年以来,在北美的 New Port 有一个厌氧塘装置在运行,其工艺特点是,在厌氧塘处理后,再用好氧法完善。其废水进入厌氧塘时, BOD_5 为 1898mg/L ,在塘内停留 7.2d 后,出水 BOD_5 为 297mg/L ,再进入好氧处理,排水 BOD_5 为 89mg/L , BOD_5 的总去除率达到 95.3%。到 1993 年底,统计表明,北美至少还有两个制浆造纸厂,应用上述技术建立了废水处理装置,并已投入生产。

试验装置上的研究已表明,厌氧塘处理各种不同的制浆造纸废水都是可行的,其中包括硫酸盐法和亚硫酸盐法制浆废液蒸发冷凝水、中性亚硫酸盐半化学法制浆废液、酸性亚硫酸盐法制浆废液、漂白废液、纤维板厂废液及纸厂白水等。

第十一节 厌氧接触法

厌氧接触法与传统消化法不同之处在于前者有污泥回流,并采用较低的污泥浓度,流程如图 4-5 所示。

图 4-5 表明,废水经混合,加入营养物质,并调节 pH 值后,进入厌氧接触反应器,与回流污泥混合,再经过真空脱气器进入沉淀池,澄清水排出,沉下污泥返回接触池。回流污泥量一般为废水量的 2~3 倍,污泥浓度在 $12\,000\sim 15\,000\text{mg/L}$ 左右。

污泥经过沉降分离后再回用,因此反应器容积较小。可见这与活性污泥法很相似。

反应器是完全混合型的,其混合效果及随其后的污泥与水的分离效果是决定厌氧处理效果的关键。为了提高反应器内的混合效果,除了利用产生的生物气的搅拌作用外,还可安装低速机械搅拌器或利用循环生物气搅拌,作为补充。

因反应器内为正压,使出水中溶解气体量超过了它们在常压下的饱和溶解量,所以脱气和生物质再絮凝对提高重力分离效果是十分重要的。

由于厌氧代谢中细胞产率低,固体分离成为这一过程的关键,而且有效的分离对于提高排水水质的作用也十分重要,常见的重力分

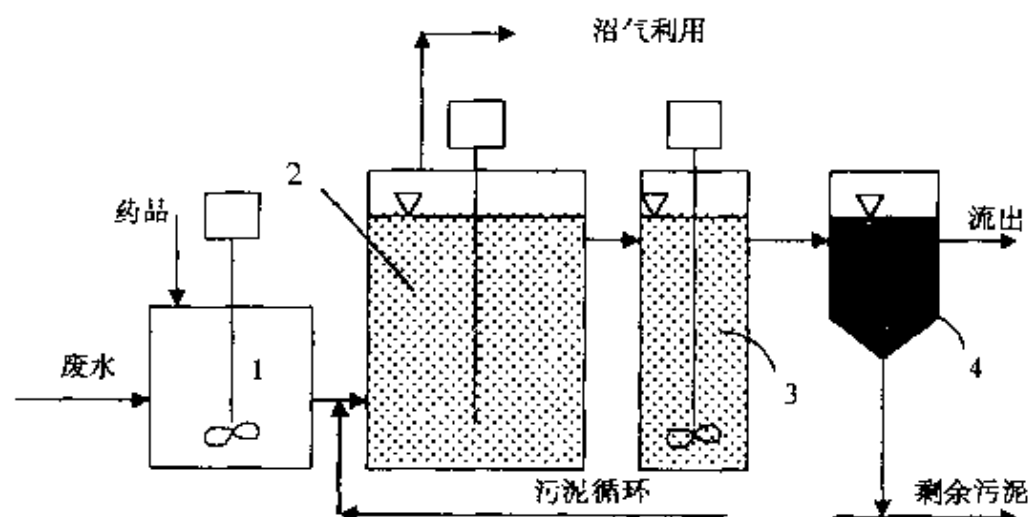


图 4.5 厌氧接触法工艺流程

1 中和与混合池；2 厌氧反应器；3 脱气沉淀池；4 澄清池

离法与膜分离法在应用中都取得了成功。其中传统的重力澄清池对固体物质浓缩和维持反应器内较高生物量是有利的。1983年，在瑞典首先将厌氧接触技术应用于制浆造纸工业废水处理上。据不完全统计，1988年以前世界上已至少有6个制浆造纸厂使用该法处理废水。其中废水的 BOD_5 为 $1\,300 \sim 10\,000 \text{ mg/L}$ ， COD 为 $3\,500 \sim 30\,000 \text{ mg/L}$ ； BOD_5 的去除率为 $50\% \sim 97\%$ ， COD 去除率为 $40\% \sim 85\%$ ，因废水特点不同而不同。

进水中的悬浮固体及溶解性有机物在厌氧代谢中产生的生物固体，都从出水中被分离出来，再部分返回反应器，这样，厌氧接触工艺提供了使可降解的有机颗粒物水解所必要的污泥龄，这是接触法的优点。这个优点使得它能特别适应于具有较高浓度悬浮固体的制浆造纸厂废水的处理，如机械制浆的白水、利用二次纤维的制浆造纸厂的废水处理。其他高效厌氧处理过程中，包括 UASB、厌氧滤池和厌氧流化床处理过程等，可溶性基质降解产生的生物质基本上都控制在反应器内并以致密的颗粒存在或以附着在惰性介质上的生物膜形式存在。但是，进水中的悬浮颗粒的停留时间通常比反应器的水力停留时间长不太多，因此对废水中的纤维物质水解来说，时

间太短。

制浆造纸工业废水处理中的厌氧接触法的运行数据表明,反应器内挥发性固体浓度为 $3\,000\sim 5\,000\text{mg/L}$,有的甚至高达 $10\,000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在 BOD_5 去除率大于90%及温度为 $(35\pm 5)^\circ\text{C}$ 时, BOD_5 的容积负荷为 $1\sim 2\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,相当于其他高效厌氧处理系统的容积负荷的20%~50%。可见,厌氧接触法与其他高效厌氧法相比,容积负荷较低,在土地有限地区,此法表现出了一定的局限性。

第十二节 上流式厌氧污泥床

一、UASB 的特点

上流式厌氧污泥床反应器(Upflow Anaerobic Sludge Blanket,简称UASB)是由荷兰 Lettinga 等人于20世纪70年代开发的。该技术的出现是高效厌氧水处理技术的一个重要进展。

UASB反应器处理废水的工艺流程如图4-6所示,废水自下而上通过厌氧污泥床反应器,反应器底部是高浓度污泥区,悬浮固体含量8%~13%,其中挥发分为60%~90%,大部分有机物在这里转化成 CH_4 与 CO_2 ;反应器底部有水流分配系统,污泥床深度为1~2m,靠水力搅动及生物气产生的湍动使床层混合,促进颗粒污泥与溶解性有机物接触。床层上部是污泥悬浮层,一般浓度为 $3\,000\sim 10\,000\text{mg/L}$ 。反应器顶部设有一个三相分离器,即完成气、液、固三相分离。三相分离器的设计是多种多样的。循环水一般是为了使反应器保持较高水力负荷,有利于搅拌作用,也起到了稀释进水的作用。

UASB厌氧系统的优点如下:如采用处理性质相近的废水的UASB反应器内的颗粒污泥,接种一个UASB反应器,则这个反应器的启动将是很快的。接种污泥量和驯化情况不同,启动时间长短可能也会有差异。启动快的只要几天的时间。如果接种颗粒污泥,其量相当于设计生物质量的10%~15%,在3~6周内可以实现满负荷运转。而厌氧接触法反应器与厌氧滤池的启动往往要3个月甚至更长时间才能达到满负荷,而厌氧塘则要1a。

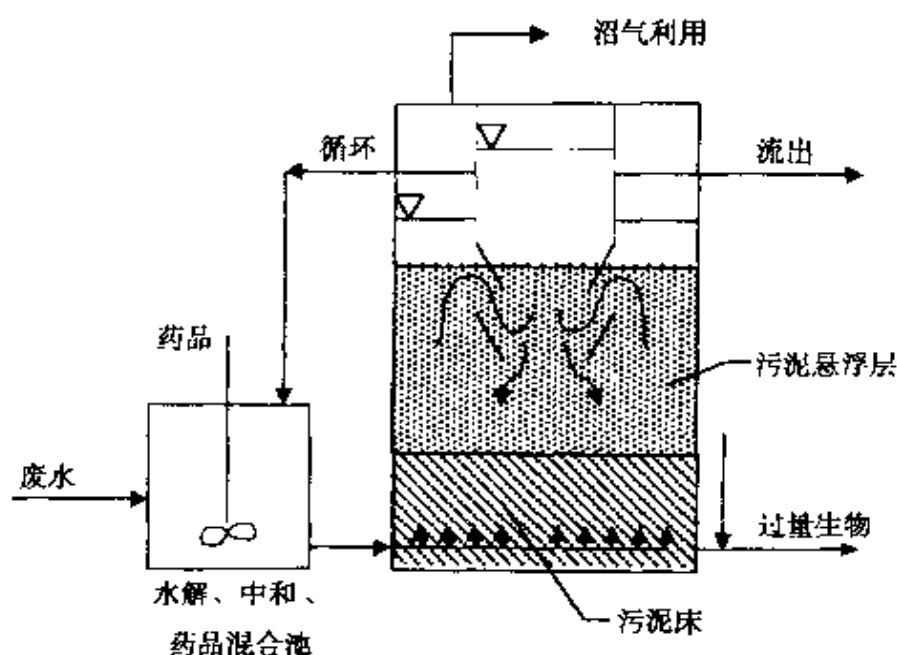


图 4-6 UASB 厌氧污泥床工艺流程示意图

由于颗粒污泥密度大，可沉降性好，因此随水带出量很少。一般认为，厌氧法处理废水的 BOD_5 浓度在 400mg/L 以上才是可行的，实际上由于污泥流失少，UASB 厌氧法能够处理的废水浓度可以更低。UASB 反应器内的高生物质浓度使其具有相当好的忍受有机物或毒物的冲击负荷的能力，反应器内不需设机械搅拌。

在 UASB 反应器内的污泥有的是絮状，有的是颗粒状（粒径为 $0.5\sim 6.0\text{mm}$ ）。近似球形的颗粒污泥比絮状污泥沉降性好，上升的生物气及水流也不容易将其冲出，所以污泥颗粒化使 UASB 反应器承受较高的有机负荷与水力负荷。与絮状污泥相比，颗粒化污泥使 UASB 的去除负荷可以提高 $3\sim 5$ 倍。

如果 UASB 反应器内没有形成颗粒污泥或者因为毒性等某些因素不能形成颗粒污泥，因而污泥将会流失，系统运行将遇到困难。值得注意的是，废水中总浮固体浓度较高时，UASB 反应器的运行将受到不利的影响；如果生物气产生量不能使污泥层很好地混合，悬浮物不能从床层中通过，操作将会出现严重的问题。一般认为，废

水中悬浮固体浓度不宜超过 COD 的 10%。可见，对 UASB 厌氧反应器处理的废水，首先脱除 SS 是必要的。

20 世纪 80 年代以来，UASB 在制浆造纸工业中应用越来越多，详见表 4-8

二、三相分离设计

厌氧污泥的颗粒化是 UASB 反应器最核心的技术问题。

在显微镜下观察发现，实验室与生产性 UASB 反应器内的颗粒污泥均不很规则，但大部分接近球形，粒径平均为 1mm，一般在 0.1~2mm 范围内，最大者可达到 3~5mm，颗粒污泥多是呈黑色，也有呈灰白色的。

目前，颗粒化的机理还没有完全明确，但一般认为，环境条件似乎是重要的，其中包括温度、pH 值及废水中有机物的性质，后者尤其重要，可以说是 UASB 反应器内能否产生颗粒污泥的前提。一般只有处理以碳水化合物或挥发性脂肪酸为主要组分的废水，才可能实现污泥颗粒化。另外，接种污泥的种类以及厌氧反应器的运行方式也十分重要。

颗粒污泥的形成过程是一个主动过程，目前还不能定量表示这一过程，有人将其形成过程分为 3 个阶段：①污泥床由于丝状菌生长而膨胀，开始产生气体；②反应器下部滞留的部分污泥形成独特的颗粒；③浓缩颗粒污泥的增长超过了污泥的流失，直到出现静止期。

有人使用光学和电子显微镜对嗜热颗粒污泥的形态和超微结构进行了研究，在直径为 1~3mm 的微生物颗粒中看到两个不同层次，第一层次是密实堆积的外部区，由细胞团构成，其中有类似于嗜热的甲烷八叠球菌和甲烷球菌；第二层是较松散的内层，第二层里面是内腔，是生成气体的专门点。颗粒表面由纤维状网络所覆盖，其中一部分是细菌的鞭毛，其余者是胞外多糖纤维。

用某厂石灰草浆废液在 16.4L UASB 反应器内厌氧处理，研究了 UASB 反应器内颗粒污泥的形成过程，实验流程如图 4-7 所示。

表 4-8 国外处理制浆造纸废水的 UASB 生产装置

厂 址	废水源	反应器 容积 $/\text{m}^3$	进 水			温度 $^{\circ}\text{C}$	反应器 负荷 $/\text{m}^3$	去 除 率	
			流量 $/\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	BOD_5 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			BOD_5 /%	COD /%
Ceres, Holland	箱板纸	70	113.6	3 150	6 300	35	9	85	70
Rocmond, Holland	瓦楞纸	750	3 406.5	2 750	5 500	35~40	24	85	75
Celtona, Holland	薄纸	700	3 028	600	1 200	20~30	5	75	60
Southern Paper Converters Sydney, Australia	再生纸	100	98.4		10 000		10	>80	>80
Industriewater, Holland	瓦楞纸	2 200	12 112	550	1 100	29	6	80	70
	箱板纸								
Davidson, United Kingdom	挂面纸板	1 600	4 921	1 440	2 880	35	9	90	75
Mayr McInhof, Austria	折叠箱板纸	1 500	6 056	900	1 800	35~40	7.5	60	50
Emin Loydier, France	瓦楞纸	1 000	2 271	1 700	3 550	30~35	8.5	85	70
Tillman, West Germany	瓦楞纸	150	1 514	7 500	15 000	25~35	15	90	80
Italcarta, Italy	瓦楞纸	1 900	6 434	1 250	2 500	35	8.5	85	70
APPM, Australia	高级纸	95	227.1	1 500	4 000	27	7	90	75
Quesnel River Pulp British Columbia, Canada	TMP/CTMP	7 000	18 546	3 000	7 800	35	18	60	50

续表

厂 址	废水源	反应器 容积 $/\text{m}^3$	进 水			温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应器 负荷 $/\text{m}^3$	去 除 率	
			流量 $/\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	BOD_5 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			BOD_5 $\%$	COD $\%$
Lake Utopia Paper New Brunswick, Canada	NSSC	3 000	3 785	6 000	16 000	35	20	80	55
P. W. A. Redenfelder West Germany	再生纸	950	3 595.8	1 400	2 800		10	90	75
Consolidated Bathurst Bathurst, New Brunswick	NSSC/CTMP	15 600	15 897	5 000	11 750	—	11.9	85	60
MacMillan Bloedel Ontario, Canada	NSSC/CTMP	7 000	6 434	7 000	17 500		15	80	55
Nordecarta, Italy	瓦楞纸	700	757	1 400	2 800	30~35	10	85	70
Europa Carton, West Germany	瓦楞纸	1 000	3 785	1 500	3 000	30~40	11.5	85	75
Enso-Gutzeit Kotka, Finland	漂白纸 TMP/CTMP	1 500	4 921	1 800	4 000	35	13.5	75	60
Dilkaskamp, West Germany	瓦楞纸	300	1 135.6	2 000	4 000	30~40	15	85	75
Chimicadel Friuli, Italy	亚硫酸盐制 浆污冷凝水	3 000	2 271	12 000	15 600	30~40	12.5	90	80
Model AG, Switzerland	箱板纸	650	2 271	1 730	3 000	—	10.2	85	75

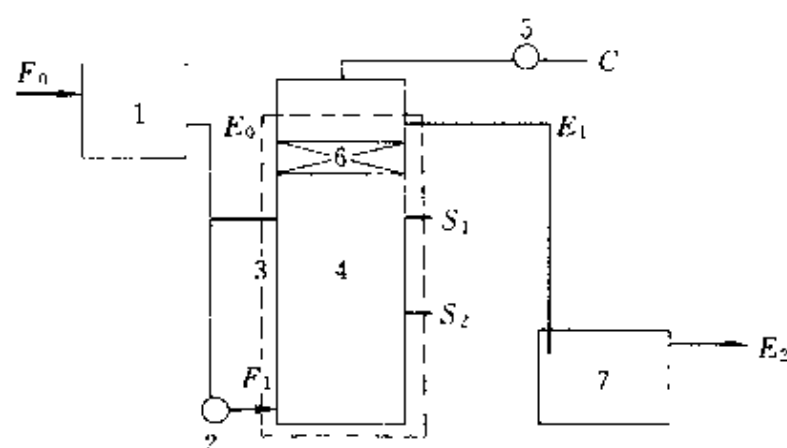


图 4-7 UASB 反应器动态试验工艺流程图

1—进水高位槽；2—定量蠕动泵；3—控温、保温系统；4—UASB 反应器；

5—湿式气体流量计；6—三相分离器；7—出水沉淀池

F 、 F_1 —进水管； E 、 E_1 、 E_2 —出水口； C —沼气排出口； S_1 、 S_2 —取样口

废液的典型组成为： $\text{COD}=15.910\text{mg/L}$ ， $\text{BOD}_5=6.909\text{mg/L}$ ，固形物含量为 9.661mg/L ， $\rho(\text{VSS})=1.349\text{mg/L}$ ， $\text{pH}=12.4$ ， $\rho(\text{VFA})$ （挥发性脂肪酸）= 189.7mg/L ， $\rho(\text{K-N})$ 为 166.6mg/L ， $\rho(\text{T-P})$ 为 25.61mg/L ， $\rho(\text{木素})$ 为 0.163mg/L ， $\rho(\text{挥发酚})$ 为 0.775mg/L ， $\rho(\text{多戊糖})$ 为 0.951mg/L 。

反应温度为 $(39 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，水力停留时间为 1.176d 。

UASB 反应器上，高 0.08m 、 0.48m 、 1.29m 、 1.62m 的 4 点上设有 4 个取样口（图中仅表示出 2 个），分别称为 1 号、2 号、3 号、4 号取样口。表 4-9 给出不同取样点的污泥指数变化及颗粒污泥由无到有的过程。

在实验进程中， MLVSS/MLSS 基本上逐渐增大，相应的污泥颗粒化程度在增加。本研究中颗粒污泥粒径在 $0.6 \sim 2.0\text{mm}$ 范围内，相对密度为 1.038 (20°C)。

作者曾用某硫酸浆厂污冷凝水在 17.0L 的 UASB 反应内厌氧处理，观察颗粒污泥形成情况。

污冷凝水水质情况为： $\text{pH}=8 \sim 9$ ，碱度 (CaCO_3) 为 $800 \sim 2000\text{mg/L}$ ， $\text{COD}=500 \sim 2000\text{mg/L}$ ，醇类含量为 $200 \sim 1000\text{mg/L}$ ，挥发酚类含量为 $1 \sim 15\text{mg/L}$ ， $\rho(\text{VFA})$ 为 $60 \sim 450\text{mg/L}$ 。

L, $\rho(\text{K-N})$ 为 $40 \sim 100 \text{mg/L}$, $\rho(\text{T-P})$ 为 $0.6 \sim 2 \text{mg/L}$ 。

表 4-9 不同取样口的污泥指数变化及特征

日期	取样口	$\rho(\text{MLSS})$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho(\text{MLVSS})$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho(\text{MLVSS})$ $/\rho(\text{MLSS})$	SVI	污泥负 荷 ^① $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	污泥特征说明
10.10	1号	42.198	9.1149	0.2160	23.176	0.012	污泥呈分散 或絮状, 污泥 沉降性差
	2号	—	—	—	—	—	
	3号	—	—	—	—	—	
	4号	—	—	—	—	—	
10.24	1号	53.863	12.315	0.229	16.616	0.209	污泥有絮状 及颗粒状, 污 泥沉降性一般
	2号	39.728	10.784	0.271	22.365		
	3号	3.932	7.884	0.219	22.417		
	4号	18.107	4.056	0.224	34.489		
12.24	1号	68.904	38.363	0.556	10.143	0.231	污泥颗粒状 较多, 但仍有 絮状, 沉降性 较好
	2号	54.005	20.144	0.373	19.821		
	3号	44.176	10.038	0.224	11.010		
	4号	8.483	4.405	0.239	25.493		
1.9	1号	102.807	48.923	0.476	4.98	0.295	颗粒污泥大 量出现, 沉降 性较好
	2号	84.958	36.302	0.428	5.944		
	3号	34.512	18.551	0.537	9.895		
	4号	20.560	5.103	0.248	13.867		
1.19	1号	123.697	59.251	0.479	3.921	0.417	颗粒化污泥 稳定, 沉降性 能很好
	2号	99.939	18.977	0.487	4.821		
	3号	32.502	19.170	0.589	8.408		
	4号	22.716	5.770	0.254	8.210		

① 污泥负荷指每天单位质量 VSS 的 COD 负荷。

反应温度 $(39 \pm 1)^\circ\text{C}$, 容积负荷 (COD) 为 $1.07 \sim 10.48 \text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, $\rho(\text{MLSS}) = 10.868 \text{g/L}$, $\rho(\text{MLVSS}) = 4.58 \text{g/L}$ 。

实验中 SVI 逐渐下降, 70d 以后, SVI 约为 38, 在反应器中出现了颗粒化污泥。

以上 2 个实验研究表明, 在 UASB 反应器内颗粒污泥形成需要

一个很长的过程，但是石灰草浆废液及硫酸盐浆厂污冷凝水都可能在 UASB 反应器内形成颗粒污泥。

影响颗粒污泥形成的因素很多。但是，正如前所述，其中最主要的因素还是废水的组成成分，其次是操作因素。

Morvai 等的研究表明，颗粒污泥的粒径随着 UASB 反应器的负荷增加而增大。这可能是因为高负荷或高的进水浓度会使基质进入到粒污泥的深处，使大颗粒污泥内的微生物有生存和生长所必需的营养物；此外，UASB 在高负荷下，生物气产量高，上升速度大，有利于洗出细小污泥，剩下的必然是较大者。

水力停留时间长，细小分散的细菌不被带出，不利于颗粒化。废水中悬浮物对颗粒形成不利，所以废水进入 UASB 处理之前应去除 SS。

废水预酸化会使颗粒污泥的形成速率下降。这是因为处理未经酸化废水的 UASB 内颗粒污泥中有许多产酸菌。

三相分离器是 UASB 反应器关键组成部分。其典型的结构形式如图 4-8 所示。

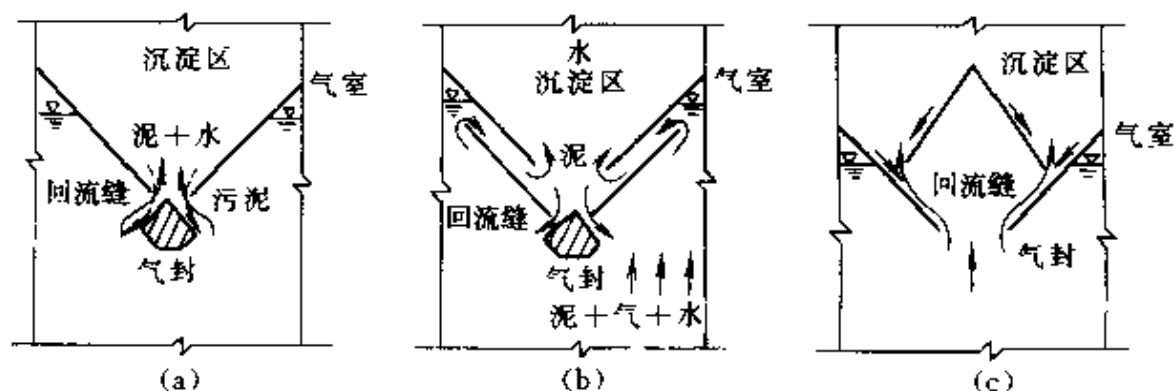


图 4-8 三相分离器的基本构造

三相分离器的作用可以概括为：从反应器中分离和排放出生物气；防止具有生物活性的厌氧污泥流失；提高出水净化效果。

大型 UASB 反应器多采用矩形，这种形式便于三相分离器的设置。沿池体上升的气、液、固混合物碰到反射锥（气封）。气体折流上升，与固液分离，进入气室，固、液混合物进入沉淀区，澄清液

进入集水槽，集中排放，污泥絮凝、沉淀、浓缩后，再沿沉淀区底面下滑，经回流缝，回到悬浮层中。

三相分离器的设计包括：沉淀区设计、回流缝设计和气液分离器设计等部分。

① 沉淀区与回流缝设计 UASB 的沉淀区设计中所取表面负荷应较普通二沉池设计中所取者为小，一般小于 $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，这是考虑到 UASB 沉淀区可能还有生化反应进行，还会有生物气，气泡上升会影响沉降效果。

沉淀区的设计计算是在 UASB 反应器的设备尺寸都已确定的基础上进行的。假设 UASB 是矩形反应器，图 4-8 中所示的 (a)、(b)、(c) 3 种类型的三相分离器在反应器内的布置形式如图 4-9 所示。如果选择 (c) 型三相分离器，则可以按图 4-10 所示的几何关系计算三相分离器的主要构件尺寸与安装尺寸。

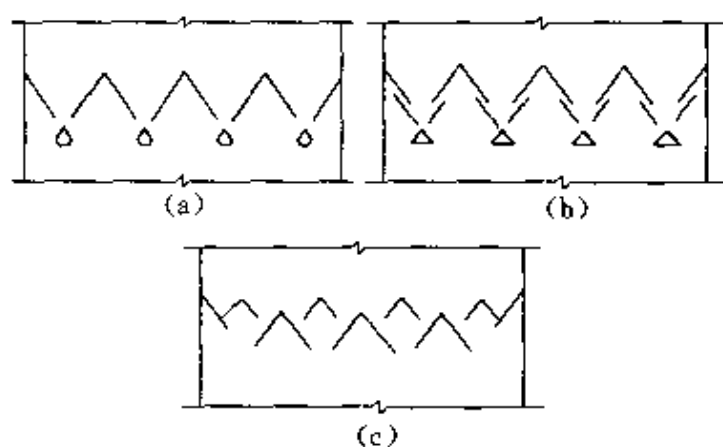


图 4-9 三相分离器
的布置形式

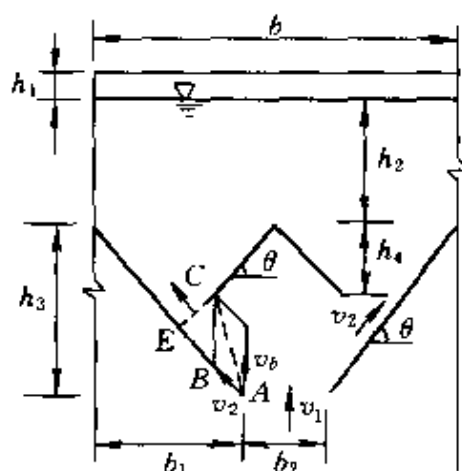


图 4-10 单元三相分离器
的几何尺寸关系

按经验，图 4-10 中的 h_1 一般取 0.5 m ， h_2 和 h_3 取 $0.5 \sim 1.0 \text{ m}$ ， θ 取 $55^\circ \sim 60^\circ$ 。通常按几何关系，则有：

$$b_1 = h_3 / \tan \theta \quad (4-12-1)$$

$$b_2 = b - 2b_1 \quad (4-12-2)$$

b 为单元三相分离器宽度 (m)。b、 θ 、 h_3 各量在图中已有所示。

设 v_1 (m/h) 与 v_2 (m/h) 为下与上三角形集气罩的污泥回流缝

中混合液上升速度,则:

$$v_1 = Q / (n \cdot S_1) \quad (4-12-3)$$

$$v_2 = Q / (n \cdot S_2) \quad (4-12-4)$$

如上所述, n 为三相分离器的个数, $Q(\text{m}^3/\text{h})$ 为 UASB 处理水量, $S_1(\text{m}^2)$ 与 $S_2(\text{m}^2)$ 分别为上述两种回流缝的过流断面。其中:

$$S_1 = b_2 \cdot B \quad (4-12-5)$$

$$S_2 = 2mB \quad (4-12-6)$$

式中, $B(\text{m})$ 为 UASB 反应器宽度; m 即 CE 长度, 一般取 $m = 0.2\text{m}$ 。

如果计算得到 $v_2 < v_1 < 2.0\text{m/h}$, 则一般可以保证固液的良好分离效果。否则还要重新计算。

② 气液分离器设计

由图 4-10 可以看到, 要保证良好的气液分离效果, 则应有:

$$v_b/v_2 > BC/AB$$

其中 $AB(\text{m})$ 与 $BC(\text{m})$ 图中已有所示, $v_2(\text{m/h})$ 在上文已有说明, v_b 为气泡上升速度。

气泡上升速度 (v_b) 与其直径、水温、液体和气体的密度、废水的黏滞系数有关。当气泡的直径很小 ($d < 0.1\text{mm}$) 时, 在气泡周围的水流呈层流状态, $Re < 1$, 这时气泡的上升速度可用斯托克斯 (Stokes) 公式计算。

第十三节 厌氧滤池

厌氧滤池又称厌氧填充床 (或固定床)。1987 年, 厌氧滤池工艺被应用到 CTMP 制浆造纸工业废水处理上。其工艺流程如图 4-11 所示。

厌氧滤池也同滤床过滤一样, 废水从上向下流, 称为下流式厌氧滤池, 反之, 称为上流式厌氧滤池。这种滤池的应用与滤料的开发有着密切的关系。它需要一个具有较大的比表面积而又不易堵塞的轻质滤料, 以便在填料表面上形成高浓度的生物膜, 而同时悬浮物又不易截留在孔隙内。

上流式厌氧滤池的主要优点是能够达到较高的生物膜浓度,

因为这种运行方式中，在填料上附着生物膜，在填料床中还会有悬浮生物物质。因此，上流式比下流式启动快并且有更高的容积负荷。

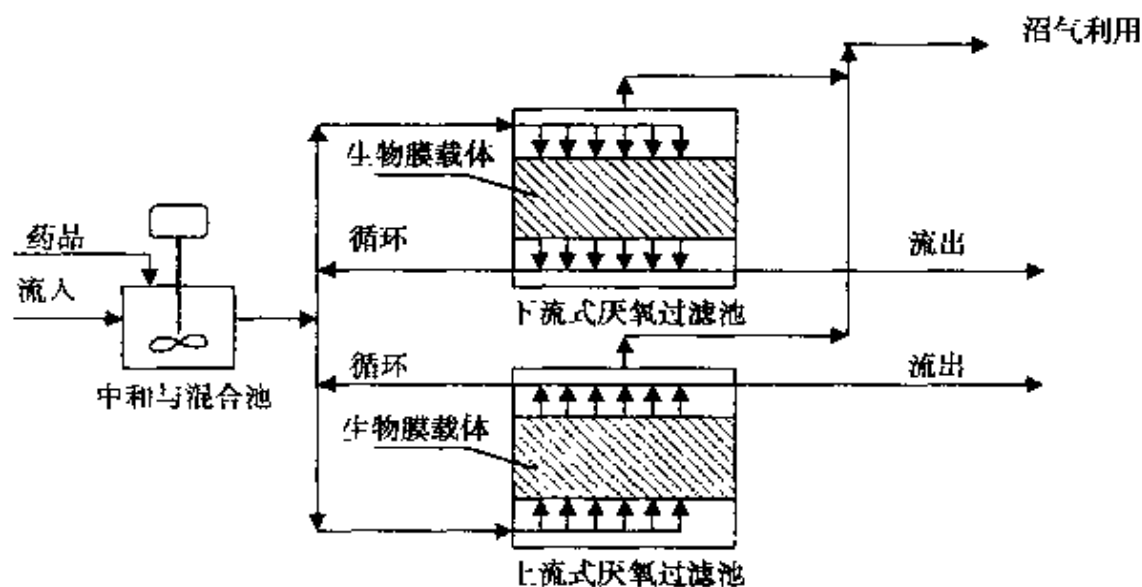


图 4-11 上流式与下流式厌氧滤池示意

不管是产生的生物物质截留还是进水中的悬浮物截留，都能导致填料的堵塞，水流分布不均，甚至出现沟流现象，这是上流式厌氧反应池的缺点。

下流式厌氧反应池的设计，在很大程度上解决了堵塞问题，因床层内生物物质主要是以生物膜的形式存在。据介绍，某废水中总悬浮固体浓度高达 $8\,000\text{mg/L}$ ，而用这种反应池运行了 10 多年。下流式厌氧反应池的布水是由旋转布水器完成的。与其他高效厌氧反应池比，下流式厌氧反应池还有一个优点，即它特别适用于具有较高无机硫浓度与较低可降解的 COD 浓度的制浆造纸废水的处理。实际上，下流式厌氧反应池的底部生物物质主要成分是 CH_4 菌，上部生物物质主要是硫还原菌。下部产生的生物气有助于上部产生的 H_2S 的脱除，保护下部 CH_4 菌不受 H_2S 的毒性作用。

所以，实际上，下流式厌氧滤池相当于一个两段式反应器，而且比其他一段式厌氧反应器更能忍受可降解的 COD 浓度小而 COD

与无机硫比值很低的工作条件。

再循环是上流式与下流式厌氧反应共同的基本特点，再循环可使通过反应器的水的 pH 值梯度变小，可以维持一定水力条件，保证水流均匀，使沟流现象减到最小，使由浓度而引起的毒性影响减到最小。

厌氧滤池与厌氧流化床都属于附着生物系统，其耐冲击负荷能力远好于厌氧接触反应器中的悬浮微生物系统。

固定膜式厌氧滤池较高的生物质密度使制浆造纸废水中试研究中达到允许容积负荷（去除 BOD₅） $4\sim 15\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

第十四节 厌氧流化床

如上节所述，厌氧流化床生物处理系统属于厌氧附着生物系统。

在厌氧滤池内，有时会出现堵塞问题，因此，填料粒径不能太小，一般为 $10\sim 25\text{mm}$ ，这就使厌氧滤池有机负荷进一步提高受到了限制，因此出现了厌氧流化床。在这种床内， 1mm 左右的粒径的填料在工作时处于流化状态，既避免了堵塞，又大大增加了微生物固定生长的表面积，提高了反应器内生物质浓度。

小试与中型试验都证明了厌氧流化床在处理包括制浆造纸废水在内的各种废水都是切实可行的。厌氧流化床法的工艺流程如图 4-12 所示。

废水加入无机营养物并调节 pH 值后，水流在反应器底部均匀分布，其上升流速要满足床内流化的需要，流出水的一部分循环，一方面是为了维持这恒定的上升流速，另一方面为了使进水与出水的 pH 值变化幅度尽量小，使由于废水中某种物质浓度高而产生的毒性及抑制作用尽量小。

生物膜在填料表面上生长，溶解性有机物被代谢。反应器内填料处于连续膨胀状态。

床层高度达到预定值时，要将填料卸出，放入生物膜与填料分离设备中去除部分生物质，填料再返回。这样可以控制床层膨胀高

度和床内生物量。

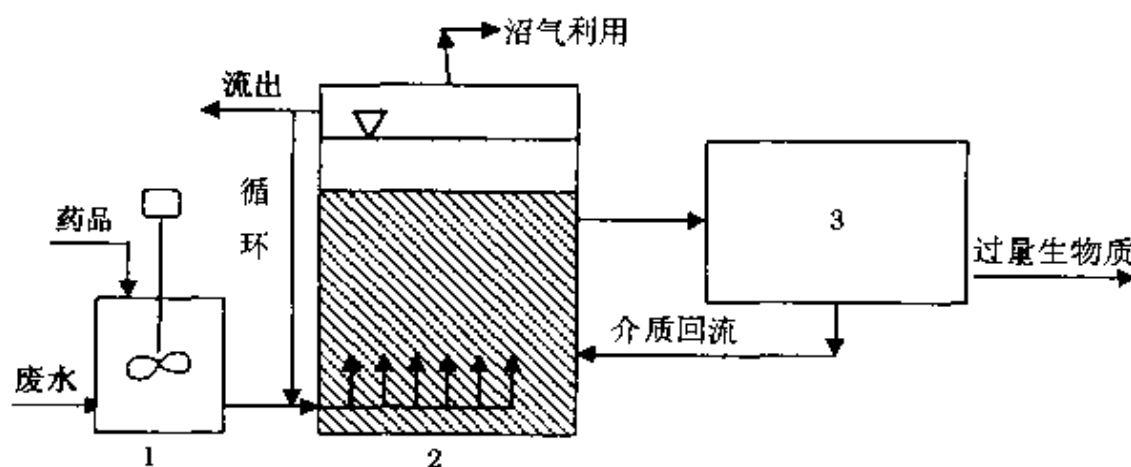


图 4-12 厌氧流化床工艺流程

1—中和与混合池；2—流化床反应器；3—介质/生物质分离器

小试及中试都证明，在前述的各种高效厌氧处理设备中，厌氧流化床能达到最高的容积负荷，而且能保持与其他高效厌氧处理设备相同的去除效率。

在处理亚硫酸氨制浆厂蒸发冷凝液的中试研究中，厌氧滤池、UASB、厌氧流化床 3 种工艺平行运行，每个反应器的 BOD 去除率保持相同，都在 80%~90% 之间。但后者的容积负荷（去除 BOD₅）为 17~41 kg/(m³·d)，而 UASB 的容积负荷（去除 BOD₅）是 3.0~3.3 kg/(m³·d)，厌氧滤池大约为 10 kg/(m³·d)。

某生产规模的厌氧流化床处理装置在法国 1988 年投入运行。其设计参数如表 4-10。

表 4-10 厌氧流化床生产装置设计参数

废 水 水 源	纸板厂	废 水 水 源	纸板厂
COD/mg·L ⁻¹	3 000	BOD ₅ 去除率/%	83.3
BOD ₅ /mg·L ⁻¹	1 500	出水中 $\rho(\text{SS})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	33
反应器 COD 负荷/kg(m ³ ·d) ⁻¹	35	生物气产量/m ³ ·h ⁻¹	75
COD 去除率/%	72.2	CH ₄ /%	65

在高去除率前提下实现高容积负荷运行，使反应器容积较小，这

是厌氧流化床工艺的主要优点，因此，在场地有限时，厌氧流化床比其他高效厌氧反应器更有优势。但其主要缺点是耗能高，因而运行费用高。填料与生物质分离工艺较复杂一些，操作水平要求也较高，且投资也较多。

第十五节 混合系统

混合系统是应用了两个或多个工艺特点设计的新系统，比如要采用 UASB 反应器，而颗粒污泥又不能有效的生成时，可以设计 UASB—固定生物膜的混合系统，这样，系统的启动要快于单一的 UASB 系统。絮状厌氧生物质的培养和截留，以及生物膜的生长，要比由絮状污泥为种子的颗粒状污泥的培养和生成来得快。一个典型的 UASB—固定生物膜混合系统流程如图 4-13 所示。

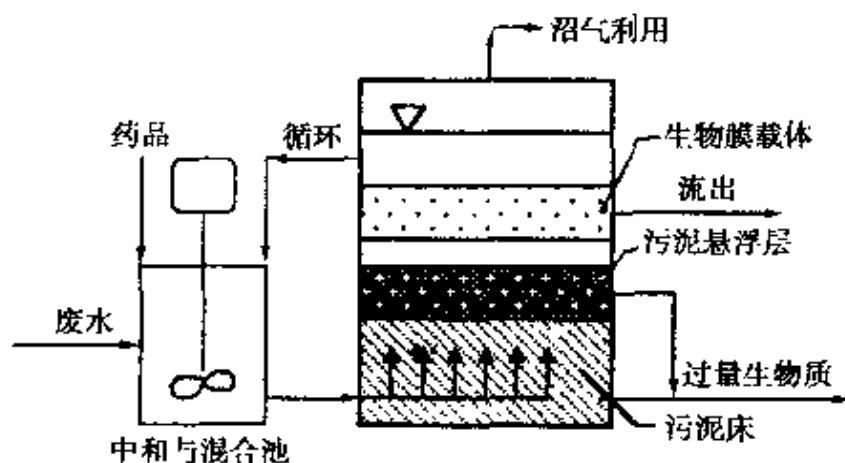


图 4-13 UASB 与固定生物膜混合系统工艺流程

UASB 与固定生物膜混合系统还有其他优点：整个反应器生物质浓度比单独使用 UASB 高，这样减少了反应器的容积，具有颗粒状和附着状两种生物质，使其耐冲击负荷能力更强，在生物载体材料较贵的地方，上述混合系统的投资低于单一的厌氧滤池，而去除率是相似的。

但是上流式操作中固定填料有时会被堵塞，而且在同一个反应器内，很难使流速和负荷对两个工艺条件同时都是最适宜的。

混合系统在芬兰等国家的制浆造纸废水处理中已有应用，有

的混合系统实际上是两段系统,即产酸与产 CH_4 在连续的两个反应器内完成,现已被广泛用于机械浆废水和剥皮废水的厌氧处理中。

产酸与产 CH_4 在两阶段内完成,在理论上,至少使每段设计与运行都可以单独实现最优化。第一阶段的作用是,水解与液化有机基质为 CH_4 菌可利用的有机酸,还起到缓冲器作用,即由基质浓度和进水量而引起的冲击负荷得到缓冲,使有害物被稀释。而且产酸菌适应性强,因此产酸阶段的冲击负荷及有害物质不会对产酸菌产生明显的影响,对严格厌氧的产 CH_4 菌起到了保护作用。第二阶段的作用是,在适当 pH 值和严格厌氧条件下,将第一阶段降解稳定的有机物转化为生物气。一个典型的两级厌氧法流程如图 4-14 所示。

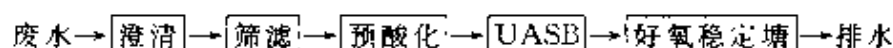


图 4-14 两段厌氧工艺流程

国外某热磨机械浆厂,浆产量为 950t/d,废水量为 15 000m³/d, COD 产生量为 63 000kg/d, BOD₅ 产生量为 25 500kg/d。该厂应用了图 4-14 所示流程,建立了废水处理装置。该流程中预酸化槽停留时间为 4~6h,在此槽内调节 pH 值,同时加入 N 与 P 营养物,保持 COD : ρ(P) : ρ(N) = 600 : 5 : 1。

New Zealand 的一个纸厂建立了一个两段式厌氧处理系统,与一个新建的 CTM 厂配套,其中产 CH_4 的第二阶段反应器是由 UASB 与聚氨基甲酸酯载体反应器结合而成的混合型反应器,该反应器能够快速启动,即使对难处理的废水也能稳定运行。

如前所述,有的造纸厂废水中含有 H_2O_2 等毒物,则两段式厌氧法的应用尤其重要。两段厌氧工艺可以按水质情况,选用不同的工艺组合,比如说,对含有悬浮固体浓度较高的废水,就可以考虑这样的两段系统:即第一阶段用厌氧接触法,第二阶段可用 UASB 工艺,效果可能会很好。

总之,两段厌氧法运行可靠,承受 pH 值与毒物的冲击性能好,生物气中 CH_4 含量高。但是,其设备较多,流程也较为复杂。

第十六节 去除无机硫化物方法

无机硫化合物是许多制浆造纸厂的废水的一个组成，它能直接影响到制浆造纸废水厌氧处理的可行性。

硫是厌氧菌所需要的基本营养物质，但是，在中性 pH 条件下，可降解的 COD 与硫之比小于 $(10:1) \sim (15:1)$ ，就可能引起厌氧菌的 H_2S 中毒。以下几种方法可以减轻或消除制浆造纸厂废水在厌氧处理中的 H_2S 毒性。

(1) 预处理 对含有 SO_2 的污冷凝水可用汽提法除硫，使 SO_2 从 1500mg/L 减到 $10 \sim 30\text{mg/L}$ ，从而保持可降解的 COD 与硫之质量比大于 $30:1$ 。

(2) 化学沉淀 重金属硫化物溶解度很小，当反应器内 H_2S 达到抑制浓度时，用铁盐沉淀是有效的。这种方法的缺点是增加处理成本，同时，用铁盐沉淀也会增加污泥产量，从而影响污泥的进一步处理。

(3) 生物气汽提和循环 瑞典有一个工厂用碱回收的“绿液”逆流洗涤来自厌氧接触反应器的生物气，以去除其中 H_2S ，当然 CO_2 也被吸收。洗涤后的生物气的一部分返回厌氧接触反应器内，汽提其中的 H_2S ，洗涤液返回化学品回收工序。其流程如图 4-15 所示。

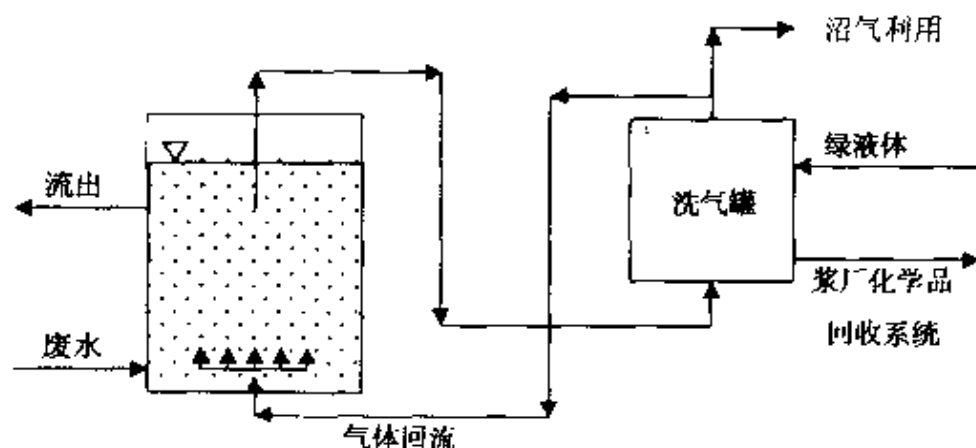


图 4-15 生物气汽提和循环脱 H_2S 工艺流程

(4) 两段厌氧法 将厌氧工艺分成两段，第一段是在厌氧滴滤池内进行的，在此硫酸盐还原菌将废水中的硫酸盐转化成 H_2S 的过程。第二段是产 CH_4 菌的代谢过程，此过程中不再受到 H_2S 的毒性作用。两段厌氧工艺如图 4-16 所示。

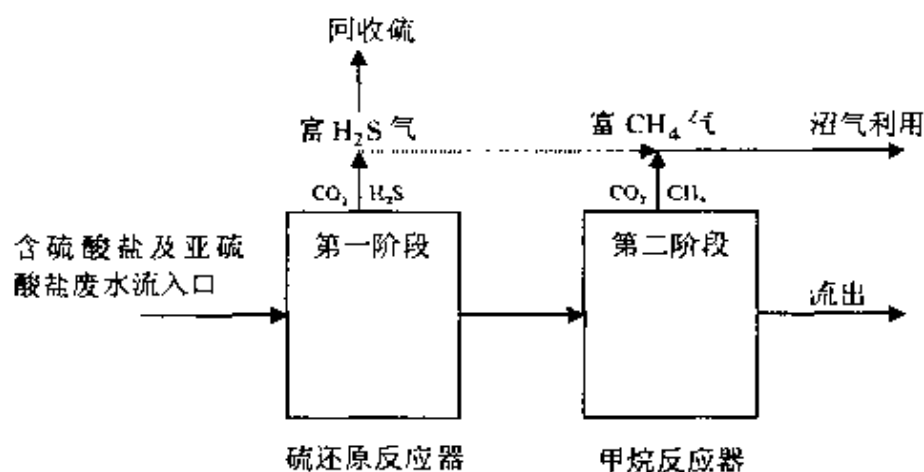


图 4-16 两段厌氧法中去除 H_2S 工艺流程

(5) 硫回收 用铁或镍作可再生的载体或催化剂，通过氧化还原过程，生物气中的 H_2S 被还原成元素硫。该系统如图 4-17 所示。

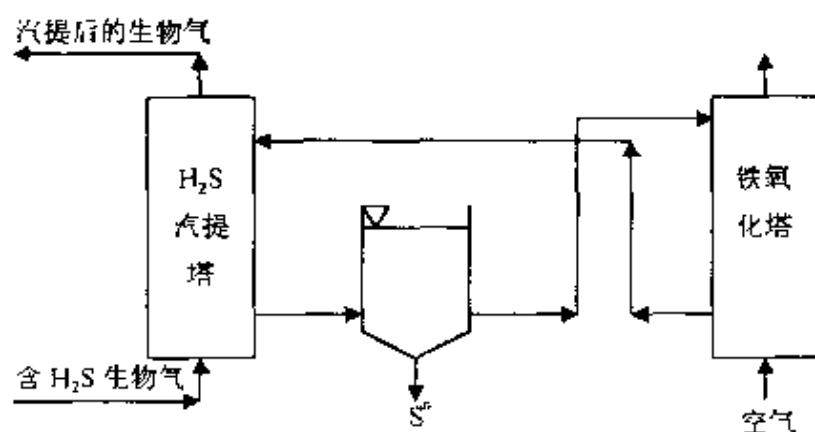
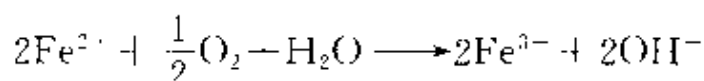
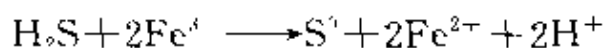


图 4-17 从含 H_2S 的生物气中回收元素硫工艺流程

其反应过程为：



第十七节 厌氧-好氧结合法漂白废水脱氯

厌氧法在去除有机氯化物方面也有应用。

传统上, 为保护水体, 工业及生活废水处理中主要关注的是减少或控制 BOD_5 、COD、总悬浮固体、pH 值及氯化物毒性, 以防止氧耗尽, 固体沉淀及毒物(不包括像树脂酸这样可降解的化合物)引起的水生生物中毒。

近来, 人们非常关心的是, 那些已知或被怀疑会在生物体内积累并在环境中滞留的化合物, 尤其是有机氯化物。在制浆造纸工业中, 用氯化物漂白纸浆的牛皮纸厂和亚硫酸盐化学制浆厂排放的废水中的有机氯化物倍受人们的关注。

厌氧法脱除有机氯化物中的氯的研究始于 20 世纪 60 年代, 当时研究了诸如 DDT 等杀虫剂的脱氯问题。近年来, 研究也证明, 被氯化的甲烷、乙烷、苯酚、联二苯等是可以在厌氧条件下生物脱氯的。但厌氧脱氯在微生物和生物化学方面的研究目前还不够深入。

20 世纪 80 年代以来, 好氧法脱除漂白制浆厂废水中有机氯化物已有报道。好氧活性污泥法中 AOX 去除率为 38%~65%, 同时, 对牛皮纸浆漂白废水的好氧处理表明, 低分子量的有机氯化物较高分子量者易脱氯。

厌氧法与好氧法结合起来, 即把漂白废水用厌氧法预处理, 再把预处理后的漂白废水及其他废水混合, 进行好氧法处理。与单一的好氧处理相比, 这种方法有着许多优点。

(1) 厌氧-好氧法处理具有厌氧处理法的固有的优点, 即能量利用率高, 固体产物少, 容积负荷大等。

(2) 因为在还原性环境中, 有机氯化物可以厌氧脱氯, 同时也有些有机氯化物转化成另一中间化合物, 后者在好氧条件下是容易降解的, 所以, 总的脱氯效果提高了。

J. F. Fergusony 等对硫酸盐法浆厂与亚硫酸盐法浆厂漂白废水的厌氧-好氧处理的可行性研究都证明, 厌氧法-好氧法连续处理的 AOX 去除率比好氧单级处理的 AOX 去除率要高。

华盛顿大学的研究也证明了两段处理法 AOX 减少量高于一段厌氧法。UASB-活性污泥试验装置运行中,处理牛皮纸浆漂白装置的碱抽提排水与 TMP 厂排水的混合废水, AOX 的总去除率达到 80%, 亚硫酸盐浆厂和牛皮纸浆厂漂白废水浓度太低 ($BOD_5 < 500\text{mg/L}$), 在厌氧段处理中要加入高浓度的废水, 如亚硫酸盐法制浆废液的蒸发冷凝液, 其 BOD_5 为 $3\,000 \sim 5\,000\text{mg/L}$, 主要有机物是乙酸盐和甲酸盐, 以及未经汽提处理的牛皮纸制浆废液的蒸发冷凝液, 其 BOD_5 为 $8\,000 \sim 12\,000\text{mg/L}$, 主要有机物是甲醇, 它们都是高有机负荷的废水, 这些产甲烷的基质都强化了漂白废水还原脱氯的速率与程度。

两段法的厌氧段采用 UASB、厌氧滤池或厌氧流化床比较适宜。对有机酸与甲醇为基质来说, 净细胞产量 (VSS 产量/去除 COD 量) 是很低的, 因此厌氧反应器内生物固体分离和保存是设计中应考虑的关键。

第十八节 厌氧法在造纸废水处理中的应用前景

综上所述, 制浆造纸工业废水厌氧处理法正在迅速地被推广应用, 这是因为这类废水的许多性质适于厌氧降解, 如水温较高, 含有低分子量的有机酸、醇以及糖等污染物, 容易被厌氧菌代谢。

无机硫化物、木材提取物、无机与有机添加剂都可能产生抑制作用或毒性, 在厌氧处理装置的设计中必须予以考虑。

厌氧脱氯法去除来自化学浆漂白废水的有机氯化物是厌氧法在造纸工业废水处理中的新应用。

厌氧塘、厌氧接触反应器、UASB、厌氧滤池、厌氧流化床以及它们之间两个或多个特定结合的混合结构反应器都已被成功地应用于处理造纸废水中。厌氧-好氧联合法在造纸废水处理中会有更好的应用前景。

上述各种装置都有自己独特的优点, 也有各自的不足之处, 哪一个系统在技术经济上最具有优势则取决于废水特点、厂址等具体情况。

参 考 文 献

- 1 Lee J W, Jr., 1989 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1989, 473
- 2 Velasco A A, Bonkoski W A, and Samer E, 1986 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1986, 197
- 3 Samer E, Hultman B. and Berglund A. 1987 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1987, 227
- 4 Schmutzler D W, Eis B J, Lee J W, Jr, and Olsen J E. 1988 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1988, 227
- 5 Habers L H A and Knelissen J H. 1985 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1985, 93
- 6 Jurgensen S L, Benjamin M M, Ferguson J F. 1985 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1985, 83
- 7 Hall E R, Robson P D, Prong C F and Chmelausks A J. 1986 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1986, 207
- 8 Welanders T and Anderson P E. Water Science and Technology, Tampere, 1985, (17): 103
- 9 Waters J G, Kanow P E and Dalppe H L. 1988 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1988, 309
- 10 Cocci A A, Landine R C, Brown G J, Tenner A M, and Hall E R. 1985 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1985, 67
- 11 Qui R, Ferguson J F. and Benjamin M M. 1987 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1987, 165
- 12 Lee J. W, Jr, and Ross D. M. 1985 TAPPI Environmental Conference Proceedings, "Aerated Lagoon Treatment system Upgrade", 1985, 97
- 13 Velasco A A, and Frostell R. 40th Annual Purdue Industrial Waste conference Proceedings, 1985, 297
- 14 Maat D Z and. Habets L A. Pulp and Paper, Canada, 1987, 88 (11): 60
- 15 Berry R M, Luthe C E, Voss R H, Wrist P E, Axegard P, Gellerstedt G, Lindblad P-O, and Popke I. Pulp & Paper Canada, 1991, 92 (6): 43
- 16 Folke J, Edde H, Lehtinen K J, 1991 TAPPI Environmental Conference Proceedings, 1991, 517
- 17 Kringsad K P, Lindstrom K, Environmental Science and Technology, 1984, 18 (8): 236A
- 18 Ferguson J F, Luoma A, Ritter D. 1990 TAPPI Environmental Conference Proceed-

- ings, 1990, 333
- 19 Gergov M, Priha M, Talka E, and Valttila O, Fapfi Journal, 1988, December, 175
- 20 Fitzsimmons R, EK m, Eriksson K E L, Environmental Science & Technology, 1990, 24 (11): 1744
- 21 杨学富, 胡洪营等. 水环境学会志 (日), 1997, 20 (4): 254
- 22 杨学富, 董银卯等. UASB 反应器处理污冷凝水的研究. 见: 中国水污染与废水资源化研究中心编, 中日水处理技术国际研讨会论文集, 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- 23 颜晓东. 硫酸盐浆厂污冷凝水的厌氧处理研究: [学位论文]. 北京: 北京轻工业学院. 1990
- 24 张珂等主编. 造纸工业蒸煮废液综合利用与污染防治技术. 北京: 轻工业出版社, 1992
- 25 贺延龄编著. 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社, 1999

第五章 污泥处置

第一节 概 述

一、污泥的产生

制浆造纸工业中产生不同的固体废物，需要处置。然而，本章只讨论制浆造纸废水处理中产生的污泥的处置。通常将来自初沉池内的污泥称为初级污泥，来自生物处理系统中的污泥称为二级污泥。据统计，制浆造纸工业废水处理中，初级污泥的产量约为二级污泥的2倍。资料介绍，1989年，美国造纸工业产生大约460万t污泥（干基），其数量之大，不容忽视。

如果废水经混凝处理，还会产生含有混凝剂的另一种污泥，一般称为化学污泥。

纸的品种不同、制浆造纸原料不同、生产工艺不同、技术与管理水平不同，污泥产率会有很大不同。生产不同品种的纸，其废水处理中污泥产率的统计数据如表5-1所示。不同的制浆造纸废水，混合污泥中二级污泥含量差异很大，如表5-2所示。

表 5-1 不同品种纸的污泥产率

纸 品 种	吨纸固体污泥 产率, kg · t ⁻¹	纸 品 种	吨纸固体污泥 产率, kg · t ⁻¹
化学浆·低填料纸	9~36	脱墨浆·高级纸	36~136
化学浆·高填料纸	23~68	高级纸	9~36
磨木浆·新闻及其他纸	9~45	回收纸板	0~27
半化学浆·单皱褶纸	9~27		

二、污泥处置

废水处理厂的污泥处理和利用（即污泥处置）是个重要问题。据统计，制浆造纸工业废水处理厂的污泥处置费用约占水处理装置运

行费用的 50%。目前,污泥处置的一种方式是在农业上的利用,即在污泥中重金属、病毒、寄生虫、病原体及有机物的含量都符合有关法规和标准的前提下,污泥可以经脱水或部分脱水后施于农田;也可以制成一种稳定产品用作肥料或改良土壤;或者经嗜热微生物分解,然后作肥料。污泥处置另一种方式是填埋与焚烧,选择填埋场时要考虑使地下水不受污染,填埋前,要作稳定处理,填埋后,要严格管理。焚烧处理时要防止大气污染。

表 5-2 混合污泥中二级污泥所占的百分数

制浆/造纸	二次污泥所占比例/%	制浆/造纸	二次污泥所占比例/%
漂白硫酸盐浆/纸、纸板	26~40	中性硫酸盐半化学浆/纸板	60
磨木浆/新闻纸	25~35	高级纸	25
亚硫酸盐浆/薄纸	30	回收纸板	100

污泥预处理是十分必要的,但最终处置方式不同,预处理方式也不同。实际上,预处理可视为处置方法的一个组成部分,其中包括若干个单元操作,如浓缩、稳定、污泥调节及脱水等。

污泥浓缩就是提高污泥含固率,因为进入脱水机污泥浓度高,则脱水操作效果好。常用的浓缩方法主要有重力浓缩、气浮浓缩等。

污泥稳定的目的是分解稳定污泥的有机物,减少污泥量,使病原体减少。主要稳定方法是厌氧法、好氧法、化学法和热处理法。

不同的污泥脱水性有很大不同。纤维含量较高和灰分含量较低的初级污泥最容易脱水;高效生物处理系统污泥及铝盐混凝处理中产生的化学污泥最难脱水;含有磨木细颗粒的初级污泥脱水也是十分困难的。

污泥的脱水性能非常重要,因为它决定了最终需要处置的污泥体积。如果污泥经脱水后固体含量从 1% 升到 5%,则其体积将减小为脱水前的 1/5,这直接关系到处理费用的大小。通常处理难脱水污泥的一般方法是将其与易脱水的初级污泥混合。如果初级污泥在混合污泥中所占的比例大,则脱水可能比较容易;混合污泥中二级污

泥越多，则脱水性越差。当混合污泥中初级污泥与二级污泥的固含量比是 1:1 时，其脱水性是很差的。某些制浆造纸厂的混合污泥中两种污泥的固含量就接近这个比例，所以脱水时常常遇到困难。

文献比较了多种混合污泥的脱水性，指出薄纸厂、中性亚硫酸盐半化学浆厂及再生纸板厂的混合污泥脱水性不好。

在某些情况下，初级污泥与二级污泥不宜混合，比如，二级污泥可用土地处理法处置，而混合污泥则不适合用此法处置；或者，初级污泥可用于生产副产品或返回生产中再用，而混合污泥则不能这样使用，类似这样的情况下两种污泥只能单独处理。

在污泥脱水前，进行污泥调节是十分必要的。所谓污泥调节，也称污泥的化学调质。污泥浓缩一般只能使其含水率降到 85% 左右，要进一步降低含水率，减少体积，就要把污泥中结合水分离出来。也就是使这部分水对固体颗粒的附着力减弱，使颗粒失稳长大。在制浆造纸废水处理厂中，不管所用的脱水设备类型如何，污泥调节所用的药剂一般都是石灰、三氯化铁及有机聚合物，这 3 种物质可以单独使用，也可以联合使用。三氯化铁是很有效的调节剂，但其缺点是有较强的腐蚀性。湿空气氧化法也作为一种污泥调节方法，已被应用到制浆造纸废水处理厂的污泥预处理中，但其装置维修费用很高，而且有严重的硫酸钙及草酸钙结垢问题。

第二节 污泥浓缩

如前所述，污泥浓缩是作为污泥脱水操作的预处理过程。其主要作用是去除污泥颗粒间的一部分游离水。污泥浓缩主要有重力浓缩、气浮浓缩及离心浓缩 3 种方式。其中前两种方式应用较多。

一、重力浓缩

重力浓缩设备称为浓缩池，浓缩池分为间歇式与连续式，连续式如图 5-1 所示。

污泥浓缩池一般是圆形构筑物。进泥管在池中心、池深一半处，池中心泥斗的最底处设有底流排泥管。上清液由出流堰进入集水槽并排出。浓缩池内设有一个缓慢旋转的刮板，用以切断污泥颗粒间

的粘连，加速拥挤与压缩沉降速率，增加污泥密实度，其旋转速度 $1\sim 4\text{r/h}$ ，周边线速度 $1\sim 4\text{m/min}$ 。

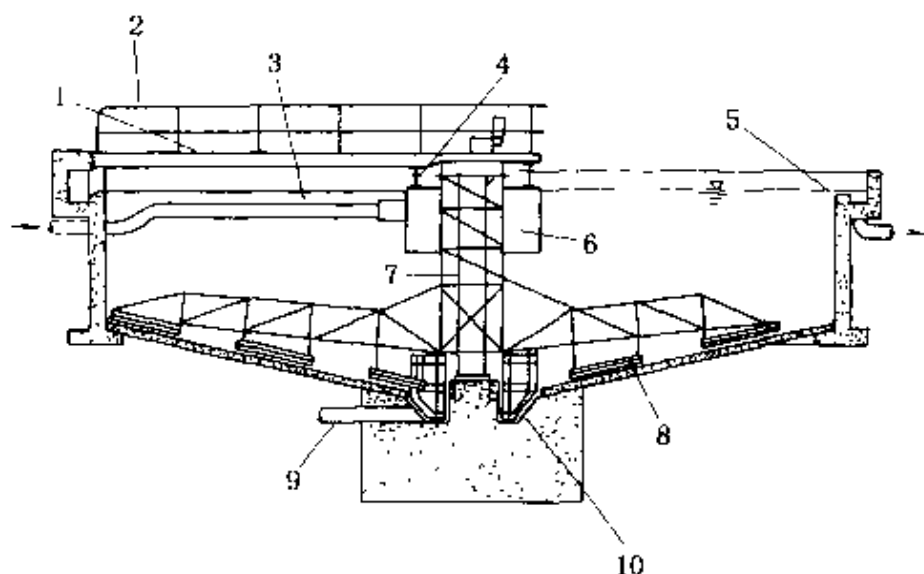


图 5-1 连续式浓缩池

- 1 走道板；2—扶手；3—入流管；4—挡板支撑；5—出流堰；
6—入流挡板；7—中心管；8—刮板；9—污泥管；10—泥斗

重力浓缩池设计，主要是确定池表面积及深度。池面积 A (m^2) 可按下式计算：

$$A = M / G_L \quad (5-21)$$

式中 M ——固体负荷， kg/h ；

G_L ——临界固体通量， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

处理不同的工业废水，所产生的污泥的沉降特点不同，对于不同的污泥的最终沉降方式，要求的浓缩池底流浓度不同，所以应采用第二章第一节中介绍过的方法，试验测定 G_L 值。然而，对于设计一个新工厂，无法通过试验确定 G_L 值，可取经验的污泥负荷代替 G_L 值，表 5-3 数据可供参考。

对造纸工业废水处理，使纤维污泥增浓到 $2\%\sim 4\%$ 是困难的。一般认为增浓效果与灼烧减量成反比，即有机物越多，增浓效果越差。二级污泥的负荷率小于初级污泥（如表 5-3 所示）。

圆形浓缩池深度不小于 2m ，常用 $3\sim 4\text{m}$ 。

水力停留时间 T (h) 可按下式计算：

$$T = AH/Q \quad (5-2-2)$$

式中 Q ——进泥量, m^3/h ;

H ——浓缩池有效水深度, m ;

A ——浓缩池面积, m^2 。

T 应控制在 $12 \sim 30\text{h}$ 范围内。温度低时, T 可大些; 温度高时, T 不应太大, 以防止污泥上浮。

表 5-3 污泥浓缩池的表面积设计参数

污泥类型	入流污泥的 固体含量 / %	浓缩后污泥的 固体含量 / %	污泥负荷率 $\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$
单一的污泥			
初次沉淀池 (PRI)	2~7 (3~5) ¹	5~10 (8~10)	3.92~5.88 (5.33~5.0)
生物滤池 (TF)	1~4	3~6	1.47~1.96
生物转盘 (RBC)	1~3.5	2~5	1.47~1.96
剩余活性污泥 (WAS)	(0.4~0.8)	(2.5)	(0.83~1.25)
普通法曝气	0.5~1.5	2~3	0.49~1.47
纯氧曝气	0.5~1.5	2~3	0.49~1.47
延时曝气	0.2~1.0	2~3	0.98~1.47
消化后的初沉池污泥	8	12	4.9
热处理污泥			
PRI	3~6	12~15	7.84~10.29
PRI+WAS	3~6	8~15	5.88~8.82
WAS	0.5~1.5	6~10	1.11~5.88
其他污泥			
PRI+WAS	0.5~1.5	4~6	0.98~2.94
PRI+TF	2.5~4.0	4~7	1.47~3.13
	2~6	5~9	2.45~3.92
PRI+RBC	2~6	5~8	1.96~3.43
WAS+TF	0.5~2.5	2~4	0.49~1.47
厌氧消化后的污泥			
PRI+WAS	4	8	2.94

1 括号内数据为国内设计手册上的介绍值。

浓缩池的浓缩效果通常用浓缩比 f 、固体回收率 η 及分离率 F

等 3 个指标来衡量，且有：

$$f = C_u / C_i \quad (5-2-3)$$

$$\eta = Q_u C_u / Q_i C_i \quad (5-2-4)$$

$$F = Q_u / Q_i - (Q_i - Q_u) / Q_i = 1 - Q_u / Q_i = 1 - \eta / f \quad (5-2-5)$$

式中 C_i ——入流污泥浓度， kg/m^3 ；

C_u ——排泥浓度， kg/m^3 ；

Q_i ——入流污泥量， m^3/h ；

Q_u ——浓缩池排泥量， m^3/h ；

Q ——上清液量， m^3/h 。

对初级污泥， f 应大于 2， η 应大于 90%，对初级污泥与二级污泥混合物， f 应大于 2， η 应大于 85%。

二、气浮浓缩

溶气水中释放的微细气泡附着在污泥颗粒上，一起上浮到水面上，实现污泥的浓缩，一般称这一过程为气浮浓缩。在造纸废水处理中，此法应用日渐增多。

最常用的气浮污泥浓缩池是平流式的，如图 5-2 所示。用泵把污泥打入混合池，溶气水在此减压、扩散，产生小气泡。移动刮板在水面上收集污泥，处理过的水回用一部分作溶气水。

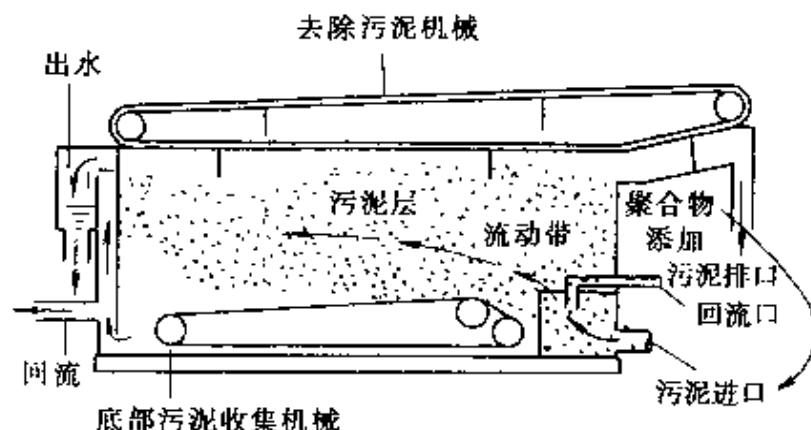


图 5-2 气浮浓缩池

此法与重力浓缩法比较，其优点是：负荷率高，一般为 $120 \sim 240 \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；不会因污泥膨胀使工作受影响；得到污泥浓缩比通常较大，浓缩后污泥中固体浓度可达到 5%；占地面积小；一般不会

出现臭气问题。但运行费用较高；操作较复杂。

气浮池表面积 A 可按下式计算：

$$A = Q_0 / \text{污泥负荷率} \quad (5-2-6)$$

式中 A ——气浮池面积， m^2 ；

Q_0 ——入流污泥流量， m^3/h ；

C_0 ——入流污泥浓度， g/L 。

污泥负荷率一般为 $50 \sim 120 \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。按水力负荷校核气浮池面积，即

$$q = (Q_i + Q_w) / A \quad (5-2-7)$$

式中 q ——水力负荷， $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

Q_i ——入流污泥量， m^3/h ；

Q_w ——加压溶气水量， m^3/h ；

A ——浓缩池面积， m^2 。

一般， $q = 40 \sim 80 \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

除了污泥负荷及水力负荷外，气浮浓缩池主要设计参数

还有回流比 R 、入流污泥浓度 C_0 、气固比 A/S 等。气固比是指溶气水中经减压释放出的空气量与需浓缩的固体量之质量比，以 A/S 表示。回流比是加压溶气水量与需要浓缩的污泥量之体积比，以 R 表示。

气浮过程中所需要的空气量可按下式计算：

$$A/S = RS_0(fP - 1)/C_0 \quad (5-2-8)$$

式中 A ——所需空气量， g/h ；

S ——进入气浮池的总固体量（不计回水中的 SS）， g/h ；

S_0 ——一定温度下，常压时空气在水中的饱和溶解度， mg/L ；

C_0 ——入流污泥浓度， kg/m^3 ；

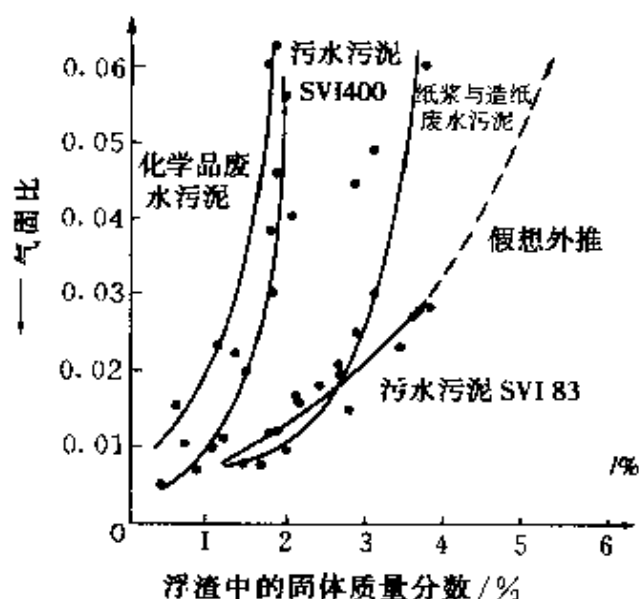


图 5-3 气固比对浮渣中固体含量的影响

P ——溶气罐压力（绝对压力），MPa；

f ——溶解效率，一般取 0.5~0.8。

气固比一般取 0.01~0.04（质量比）。 R 一般为 25%~30%。

某制浆造纸废水处理装置中的污泥气浮浓缩处理时， A/S 与浓缩后的污泥浓度的关系试验数据如图 5-3 所示。同时图中还给出了其他几种废水的相应数据。实际上，有条件时，设计前进行实验，确定最佳设计参数最为可靠。

第三节 污 泥 稳 定

污泥稳定也称为污泥分解。污泥分解作用即是减少污泥中有机物的含量与降低生物活性的方法，它可以防止污泥在运输和处置过程中由于微生物的活动而发生腐败，产生臭味。同时也减少或消除污泥中的致病微生物。

污泥稳定化的方法主要有：厌氧消化法、好氧消化法和氯氧化法等。前两种应用得较为普遍。

在国外，在造纸工业废水处理装置中，一般不设污泥分解工艺环节。这可能是因为国外的很多造纸废水处理厂采用焚烧法作为最终处置工艺，即污泥经浓缩脱水后直接焚烧，省去消化环节，这样可以不降低污泥热值，使焚烧时尽量少耗或不耗外加燃料。

当初级污泥与二级污泥混合并要作填埋等处置时，污泥的分解处理是必要的。

一、厌氧分解

厌氧分解是利用兼性菌和厌氧菌使污泥稳定化的过程。厌氧分解可使污泥中有机物质被分解，大部分致病微生物被杀死（尤其是在 50~60℃ 下进行的高温厌氧法），使有机氮转化成氨氮，提高污泥肥效；还可产生沼气，作为能源用。

但是厌氧分解法投资高；环境条件变化对运行影响大；消化污泥不易沉降（污泥周围有气泡）；反应速度小，过程时间长。

设计所用固体负荷约为 2~4kg 有机物质/(m³·d)，水力停留时间 10~20d。

二、好氧分解

好氧分解是利用好氧微生物降解污泥中的有机物，使污泥稳定化的过程。污泥的好氧分解与活性污泥法处理废水极为相似，有机物消耗完后，微生物消耗自身机体产生能量，维持生命活动，常把初级污泥与二级污泥混合进行好氧消化。一般认为，水处理厂规模较小时，用好氧法投资较厌氧法少，操作也较简单，卫生条件较好。

20℃时，水力停留时间为10~12d，挥发固体分解率达到35%~40%。

高温好氧消化法（也称“生物燃烧法”）处理能力高，BOD负荷可达 $6\sim 8\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，反应温度 $58\sim 70^\circ\text{C}$ ，可以杀死大量致病微生物。此法正在造纸工业废水处理厂试用。

三、石灰分解法

石灰分解法主要解决污泥的臭气问题和杀死病原菌。这是因为CaO能够造成强碱性条件，使微生物受到强烈抑制甚至被杀死，使产生臭气的生化反应不能进行，病原菌也失去活动能力或死亡。另外，石灰也会改变污泥的物化性质，使其肥效降低，但脱水性有所改善。

该法简单，投资省。但该法并不能使有机物直接降解，而且还会使固体量增加，最终处置费用要比其他方法为高。

此法在使用中，要控制pH值、接触时间及石灰用量。一般pH值在12以上，停留时间为2h。

第四节 污泥脱水设备

如果土地资源充足，又有污泥塘的设计经验，可以应用塘干化污泥或贮存污泥。但是污泥塘的使用逐年在减少，1989年统计，美国只有12%的纸厂使用污泥塘，这是由于污泥塘气味及对地下水潜在的危害性所至。因此机械脱水已成为污泥脱水的主要方式。

一、真空过滤机

真空过滤机也称旋转鼓式过滤机，如图5-4所示。该过滤机转鼓

分成几个排水区，每个排水区都在负压下工作。20%~40%的转鼓浸没在盛有污泥的过滤槽内，由于吸水区在负压下工作，故在过滤机网上形成泥层，当泥饼从浸没处转出时，过滤机连续地抽真空和脱水，当转鼓再次刚好浸没在槽中之前，鼓上滤饼已被去除，然后用水清洗滤布。设计的关键参数是干固体(DS)污泥负荷率，对初级污泥不经化学调质的情况下，其(DS)负荷率为24~48kg/(m²·h)，滤饼含干固体量为20%~30%；对含二级污泥为20%~30%的混合污泥，其(DS)负荷率为9.6~28.8kg/(m²·h)，为达到这个负荷率，相对每吨干泥需要调节药剂为0.90~3.2kg，固体截留率为90%~95%，滤饼含固率约为20%。为滤饼的排出，污泥中要有10%~20%长纤维(100目以上)。

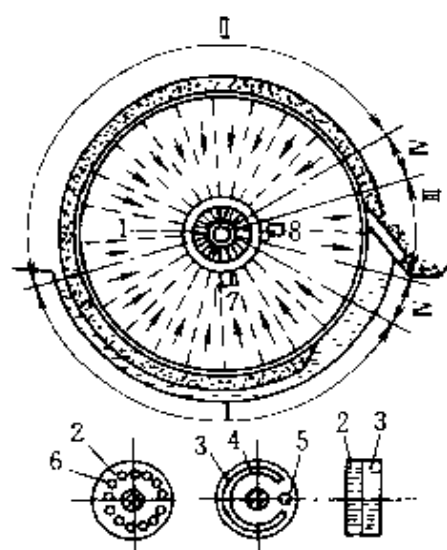


图 5-4 旋转鼓式真空过滤机

I—滤饼形成区；II—吸干区；
III—反吹区；IV—休止区；
1—分配头；2—转动部件；3—固定部件；4—与真空泵相通的缝；
5—与空压机相通的孔；6—与各扇形格相通的孔；7—真空管路；8—压缩空气管路

滤饼固体含量随着污泥灰分增加而增加（图 5-5）。固体回收率与灰分含量的关系如图 5-6 所示，灰分小于 15% 时，灰分的增加对固体回收率的影响不大；灰分大于 15% 时，随着灰分增加，固体回收率下降。灰分为 15% 处是转折点。真空过滤滤饼还可进一步机械压滤，使其固含量达到 35%~40%，但真空过滤电耗较大。

二、V 型压滤机

V 型压滤机是机械压滤机的一种。机械压滤机已有效地应用到含有 30% 生物污泥的离心过滤滤饼和真空过滤滤饼的脱水上。工厂运行经验表明，常见的混合污泥为了适应真空或离心过滤的要求，往往要进行调质；而且，这样产生的滤饼才能满足进一步机械压滤的要求。

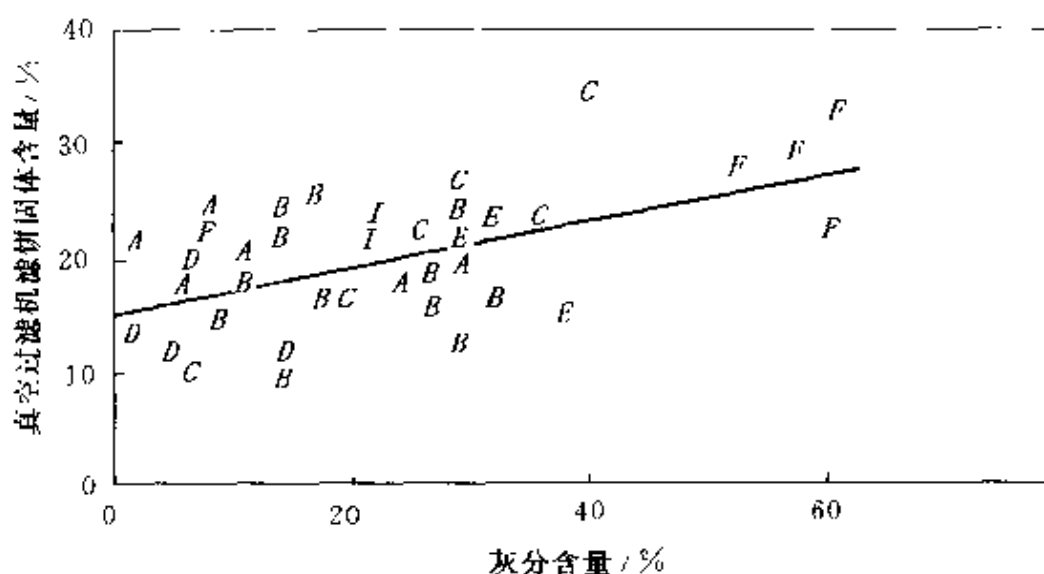


图 5-5 滤饼固体含量与污泥中的灰分含量的关系

A—化学商品浆；B—硫酸盐浆；纸板、牛皮纸；C—硫酸盐或亚硫酸盐浆；非涂布纸；D—磨木浆；新闻纸；E—磨木浆；印刷纸；F—脱墨，文化纸，特种纸；I—其他

机械压滤可将滤饼浓度提高到满足燃烧之需要。V 型机械压滤在压力为 690kPa 时产生初级污泥饼浓度可达 30%~45%，这样，滤饼很适于供树皮锅炉作燃料。

图 5-7 表明了 V 型压滤机的工作情况。机械压滤机用于产生高

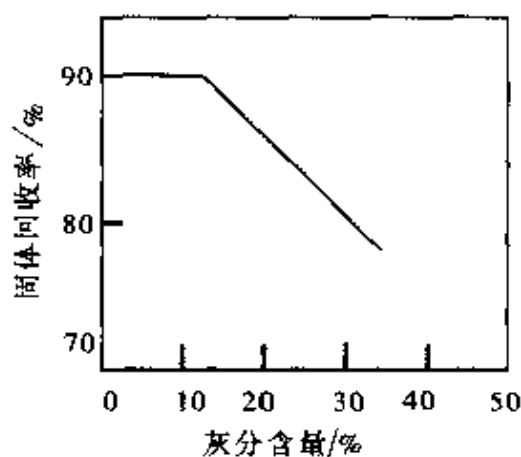


图 5-6 滤饼固体回收率与污泥中灰分含量的关系

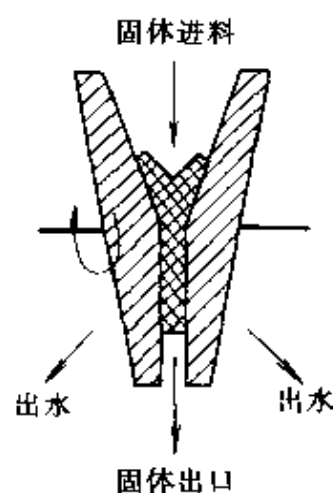


图 5-7 V 型压滤机的工作情况示意

固体浓度的滤饼，造纸工业中常用的 V 型压滤机产生的滤饼固体浓度一般约为 35%。使用 V 型压滤机的目的是使进入本机经过预先脱

水的滤饼增加固体含量。通过此压滤机滤饼固体浓度增加的平均值约为 170%。可见，此压滤机产生了重要的作用，越是较干的固体产生的压实作用越大。

三、卧螺离心机

卧螺离心机是目前在污泥脱水工艺中应用较为普遍的一种离心机，图 5-8 是其结构示意图。

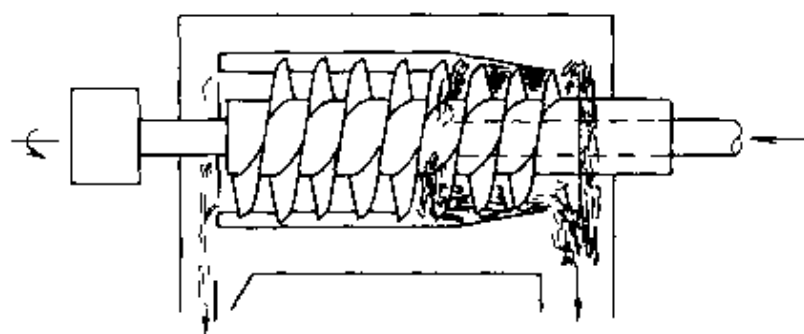


图 5-8 卧螺离心机结构示意图

如图 5-8 所示，对于用 0.90~3.18kg（相对每吨干污泥）聚合物调质的造纸工业废水处理装置中产生的混合污泥，用这种离心机脱水，产生的滤饼固体浓度可达到 20%~40%，固体回收率为 85%~98%。但是灰分越高，回收率越低。进料速率可高达 90m³/h。

离心脱水是基于水与污泥的密度差，污泥灰分越高，污泥密度越高，与水密度差越大，越适于离心脱水。尽管如此，离心机在二级污泥脱水中也是有一定的优势。某一专门设计的卧螺离心机使二级污泥脱水后，固体含量由 2% 提高到 11%，固体回收率为 99%。但是需要加入污泥中 6~8kg 干聚合物（相对每吨干污泥）调质。这是污泥脱水成本中的主要部分。离心机成本相对较低，但运行费用较高。这是由于其经常需要化学调质剂，需要较高的动力消耗以及较多的维护费用。

卧螺离心机的主要部件是转鼓与带空心转轴的螺旋输送机。污泥由空心转轴进入转筒，由离心力作用，被甩入转鼓腔内，由于污泥颗粒密度较大，离心力也较大，被甩在转鼓内壁上，形成固体层，而水的密度较小，离心力就较小，只能在固体环内侧形成液层。固

环层污泥在螺旋推送装置的缓慢推动下，被送到转鼓锥端，经转鼓四周出口连续排出液环层的液体，再由堰口连续排到鼓外。

转鼓直径越大，则处理污泥能力越大，目前最大的卧螺离心机转鼓直径为 183cm，长度为 427cm，每小时处理污泥能力为 135m³。

离心分离效果与分离因素 α 有关， α 可按下列式计算：

$$\alpha = n^2 \cdot D / 1800 \quad (5-4-1)$$

式中 n ——转鼓转速，r/min；

D ——转鼓直径，m。

$\alpha < 1500$ 时，称低速离心机， $\alpha > 1500$ 时，称为高速离心机，前者的固体回收率在 90% 以上，后者在 98% 以上。

转轴螺旋输送机有配泥作用，也有使泥产生离心力作用，还有将固环层泥输离液环层的作用，实现泥水分离。螺旋在转鼓锥角处，直径开始变小。螺旋外边缘处易被磨损，一般制浆造纸废水处理厂螺旋输送机用 4~7 个月的时间后要更换。

螺旋与转鼓旋转方向相同，但前者转速较后者略高，二者速度差决定了污泥在机内的停留时间。转速差为 Δn 时，相当于螺旋在以

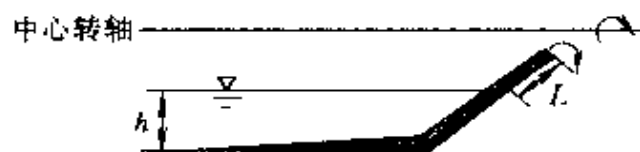


图 5-9 液环层厚度与岸区距离的关系示意

L 岸区长度； h 液环层厚度

相对转鼓 Δn 的转速在旋转，液环中被分离出来的污泥就利用这个转速差被输送出脱水机外。 Δn 越大，污泥在机内停留时间越短，液环层被扰动越大，固体层内被分离出的污泥还会重新被泛到液层内，并

可能随液层流失，致使固体回收率低，滤饼含固量下降，但可以提高处理能力。反之，固体回收率及滤饼含固量都会提高，但处理能力将变小。但是 Δn 太小，由于固体层变厚，使污泥随分离液流失，甚至还会造成螺旋输送机阻力过大而损坏机器。

在离心机液流出口端设有溢流调节堰，借以调节液环厚度。污泥离开液环到排出口的区域称为岸区，如图 5-9 所示。

调整液层厚度，可以改变污泥在岸区停留时间。当进泥量一定

时，液层越厚，污泥在液层内分离的时间越长，会有更多的泥被分离出来，而且也降低了固体层内小粒子受扰动而随分离液流失。从而可以提高固体回收率。但是液层增厚会使岸区变小，使污泥甩干的时间缩短了，污泥含水率高了。但除非污泥焚烧的需要外，一般不需要过低的污泥含水率，然而固体回收率倒是应充分关注。液层厚度一般在 5~15cm 之间。初级污泥脱水时，液层厚度可相对薄一些，二级污泥脱水时，液层应厚一些。

离心脱水机应用有机高分子聚合物作污泥调节剂，不能使用无机盐类混凝剂，以免污泥量过大，使脱水能力下降。进泥量过大，固体回收率及滤饼含固量都要下降。

离心机使用中，不允许大于 0.5cm 浮渣进入，也不允许 65 目以上砂粒进入机内。

四、压力过滤机

压力过滤机是最有效的污泥脱水装置，可以产生很高的泥饼固体含量。对混合泥，泥饼固体含量可达到 30%~55%，而固体回收率可接近 95%~100%，为达到这一效率，预涂滤布是必要的，以利于泥饼从滤布上脱落，最大限度地减少清洗泥滤布的次数。硅藻土、煤灰等都可以作预涂滤布的材料。压力过滤前要对污泥进行调质，即向污泥中加入聚合物，或者石灰，或者它们的混合物。对于造纸厂，初级污泥容易脱水，通常在工作压力 $(5\sim10)\times10^5\text{Pa}$ 下，可得到浓度为 40%~50% 的泥饼；其二级污泥，在 $(11\sim18)\times10^5\text{Pa}$ 下，可得到浓度为 35%~40% 的泥饼；一般压滤机有效处理能力为 50~100L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$)。在制浆造纸废水处理厂中用压力过滤机并不多，这是因为压力过滤机多为间歇操作，劳动强度大，结构复杂，维修费用高。

五、带式压滤机

带式压滤机在过去几年中取得的工业效益是十分可观的，许多造纸工业废水处理都是应用这种污泥脱水机。在美国，市场上已有 3 种以上带式压滤机，但是它们的脱水过程基本相同。

这种压滤机有上下两条张紧的滤带组成，如图 5-10 所示。它们

由一系列滚筒支撑，并在滚筒之间形成 S 形路径，上下二带通常以相同方向相同速度运转，靠带的张力产生对污泥的压力和剪切力，其最大压力约为 10^5 Pa ，可以把污泥中毛细水挤压出去。一般带式压滤机可分为 3 个工作区，见图 5-11。在重力脱水区，滤带水平行走，经过调质的污泥，其毛细水转成游离水，在重力作用下穿过滤带，由泥中分离出去；接着污泥被引入压力脱水区，在此区内，滤带逐渐靠拢，污泥逐渐受到挤压，污泥浓度在提高；然后进入剪力脱水区，在此污泥被夹在二带之间绕滚筒作 S 形上下移动，所受压力大小取决于滤带张力及滚筒直径，张力一定时，滚筒直径越大，压榨力越小。

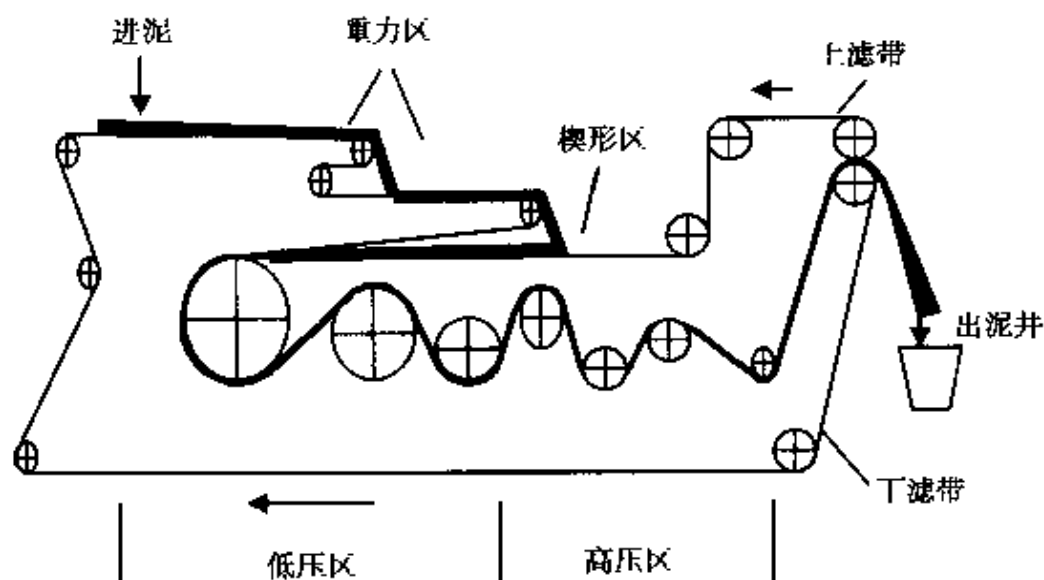
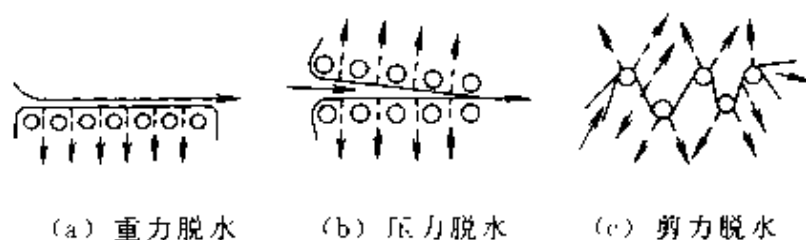


图 5-10 带式压滤机工作示意图



(a) 重力脱水 (b) 压力脱水 (c) 剪力脱水

图 5-11 带式压滤机 3 个工作区

滤带一般用单丝聚酯纤维或尼龙等材料编制而成，强度高、耐曲折、化学稳定性好、耐温度变化。

带式压滤机的滤饼浓度与进料污泥性质关系很大，造纸厂初级

泥的压滤后滤饼浓度可达到 20%~50%，二级污泥只可达到 10%~20%。一般固体回收率可达 95%~99%。

滤带行走速度越低，泥饼含固量越高，越厚，越易从带上剥离，但处理能力小。某一造纸厂的混合污泥中，初级污泥为 77%，二级污泥 23%，用聚合物调质，相对每吨干泥加聚合物 2.5kg，在带速为 3m/min 时，固体回收率为 95%。泥饼浓度为 30%~35%。一般带行走速度不应大于 5m/min。

带张力影响到对泥的压力及剪切力，张力大，泥饼浓度高，但过大时，会将泥挤出带外，产生跑料。城市污水厂中带张力约为 0.3~0.7MPa。

带式压滤机进料污泥调质是必要的。如前所述，通过调质使污泥中毛细水转化成游离水，在重力脱水区脱除，否则在压力脱水区将仍有较大流动性，挤压作用会使泥被挤出带外。加药量以使污泥比阻最小为宜。一般初级污泥加聚合物量为 0~2.3kg/t 干泥，二级污泥则为 4.5~13.6kg/t 干泥。通常用一种聚合物调节，有时还用两种不同的聚合物调节。

每米滤带宽度上单位时间内所能处理的湿污泥量 $[m^3/(m \cdot h)]$ 及其所能处理的总干固体量 $[kg/(m \cdot h)]$ ，是带式压滤机处理能力的两个指标。造纸厂对初级湿污泥的处理能力为 $7.2 \sim 22.2 m^3/(m \cdot h)$ ，对二级污泥约为 $3.7 \sim 7.5 m^3/(m \cdot h)$ ，其值主要取决于带速、带张力、污泥性质、调质效果以及处理要求等。处理要求是指泥饼浓度及固体回收率。对一个特定带式压滤机，要提高其处理能力，往往就会降低其处理效果。

带式压滤机中，带宽 $B(m)$ 可按下式计算：

$$B = Q/q \quad (5-4-2)$$

式中 Q ——需要处理的干污泥量，kg/h；

q ——每米带宽每小时能处理的总干固体量，kg/(m·h)。

一个制浆造纸废水处理厂混合污泥量为 $330 m^3/d$ ，要求脱水污泥浓度为 2% ($20 kg/m^3$)，带速为 3m/min。根据试验，带滤机处理能力 (干) 为 $182 kg/(m \cdot h)$ ，带滤机每天生产 14h，每周工作 5d，则

该厂设计带滤机宽度应为：

$$B = (330 \times 20 \div 14) \div 182 = 2.6(\text{m})$$

运行实践表明，此带滤机固体回收率达到 95%，泥饼浓度为 30%。

滤带的寿命是影响操作的重要问题，一般其寿命为 3~4 个月。带被损坏的主要原因是穿孔，这与污泥中不可压缩的固体物质的存在有关。此外，污泥中 H_2S 的产生将会腐蚀滤带，是带损坏的原因之一，而且 H_2S 的气味也影响操作人员健康及厂区周围的大气环境质量，解决的方法有二：一是在带滤机上方安装集气罩，收集的气体再经净化后排放；二是加入 Cl_2 、 ClO_2 、 H_2O_2 及 KMnO_4 等氧化剂到污泥中，选用氧化剂时应注意费用的增加及对污泥脱水性能的影响等问题。

六、螺旋压滤机

目前已开发出了污泥脱水的一种新型设备，即螺旋压滤机。它产生的泥饼固体浓度约为 50%~55%。从工业发达国家制浆造纸废水处理厂选用的脱水设备上看，螺旋压滤机正在取代带式压滤机。

以上介绍了 6 种污泥脱水设备。表 5-4 是 20 世纪 90 年代美国造纸工业使用的不同脱水设备与装置的情况统计表。

表 5-4 污泥脱水设备与装置使用厂家数量统计表

	初级污泥	二级污泥	混合泥	总 数
污泥塘，干化床	15	5	3	22
带式压滤机	36	7	41	81
螺旋压滤机	18	0	14	32
真空过滤机	15	0	8	23
压滤机	1	0	2	3
离心机	1	1	0	2
V 型压滤机	6	0	2	8
其他	8	5	0	13

根据 NCASI 1983 年所作的调查，173 个造纸废水处理装置的

初级污泥处理中，脱水前经过重力浓缩的占 39.3%；经过化学药剂调质的占 9.2%；既浓缩又调质的占 6.9%；没有经过任何前处理直接脱水的占 44.6%。所选用的脱水设备中，离心机占 10.4%，带式压滤机占 11.5%，真空过滤机占 26%，机械压滤机占 6.4%，其余是干化床及污泥塘装置。可见，初级污泥脱水设备中应用真空过滤者居多。这个调查资料还介绍了 66 个造纸废水处理装置的混合污泥前处理及脱水设备的选择情况，混合污泥脱水前，经过重力浓缩的占 6.0%，经过化学药剂调质的占 36.4%，浓缩加调质的占 21.2%，不作任何前处理的占 36.4%；选择脱水设备方面，离心机占 7.6%，真空过滤机占 36.4%，（没有经任何前处理的污泥主要是用真空过滤机脱水），带式压滤机占 31.8%，余者基本上是污泥塘干化及处置。比较统计结果可见，混合污泥作化学药剂调质前处理的所占比例较大，应用真空过滤机与带式压滤机脱水者居多。

第五节 污泥最终处置

一般来说，脱水使污泥浓度可达 10%~50%，甚至更高，灰分含量变化也很大，制浆厂污泥的灰分含量一般在 10%~30%，造纸厂的污泥灰分含量可达 50%~70%。燃烧灰分高于 50% 的污泥是有困难的，因为有机物含量太低，要维持燃烧则要求水分含量很低，而且其燃烧后的无机组分要填坑处理。

一般制浆造纸厂初级污泥回用较为适宜，因为其纤维含量丰富。如果拟回用纤维污泥，在制定制浆厂的废水处理方案时，应考虑含无机悬浮物较多的废水应与含纤维较多的废水分开处理。

回用纤维污泥经过筛滤，泵送选浆工序与纸浆混合，但对高级纸产品及卫生纸生产，则不宜回用纤维污泥。

一、焚烧

造纸厂的污泥常用以下 3 种焚烧方式：在专门设计的污泥焚烧炉内焚烧；在燃树皮锅炉内焚烧；在燃烧化石燃料的动力炉中焚烧。

在树皮炉内燃烧污泥除了会减少蒸汽产量及降低热效率外，似乎不会产生什么问题。其实，某些污泥燃烧中会形成熔渣块或碱渣

等，从而会产生不利影响。文献介绍了 23 个纸厂的统计结果，污泥浓度为 20%~47%，污泥中每千克挥发性固体产热量为 14 600~22 000kJ，100kg 锅炉固体燃料中可加固体污泥量为 2.5~14kg。如果厂区内有树皮炉，并且可以提高生产负荷，那么用树皮炉焚烧污泥是一个非常好的选择，尤其当污泥浓度达到 40%~50% 时，可以最大限度地减少对锅炉燃烧过程的影响。还有许多其他燃烧方式被试用，包括窑内燃烧、湿空气氧化及流化床燃烧等。其中后者很有应用前景，其工作情况是，自砂床底部吹入空气，形成流化床，床温高达 760~815℃，污泥喷入床内便迅速干燥与燃烧，灰分由向上流动的燃气吹出砂床。其优点是：床中大量流动的砂子，使污泥含水量的变化产生的影响减到最小。芬兰的 Lielahde 亚硫酸盐浆厂正在使用这种流化床燃烧法。如果在该床内燃烧污泥过程中床温降到 770℃ 以下，则控制系统会自动给床内加燃料油。美国 Filer 城的 Packing 公司也应用流化床焚烧初级沉泥和二级污泥的混合物。污泥作单一燃料焚烧时，需要具备以下条件：至少含有 30% 的干固体，发热量至少为 1400J/g 干泥，固体中至少有 66.5% 的有机物。初级污泥在焚烧前要经真空过滤器脱水，并经 V 型压榨机处理。其他固体废物，一般要经过锤磨机处理后送入炉内，同污泥一起焚烧，生产蒸汽，如图 5-12。

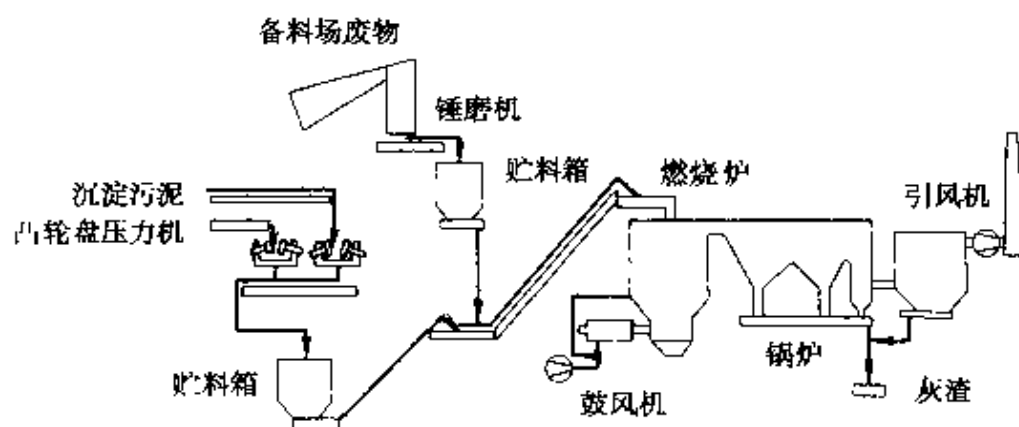


图 5-12 流化床焚烧系统示意

还有一种处理方法，即在硫酸盐法制浆厂化学品回收系统内焚烧污泥，此工艺正在探索中。国外文献资料表明，一般硫酸盐浆厂

产生的二级污泥干固体量仅相当于其产生的黑液固形物的 1%，将这些污泥固体物加到黑液内一起焚烧倒是没有问题，但是污泥加入黑液中，其带入的水分将使蒸发器负荷增加 20%。还可能引起蒸发器结垢及某些化学物质（如铝及氯化物）在系统内积累，给操作与设备维护带来困难。也有人认为，在 $\text{pH}=13$ ， $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下消解污泥 20min，可以避免上述问题的出现。这一方法正处于试验阶段。

如前所述，高灰分污泥不宜用燃烧法。而且焚烧中排放的气体对大气环境的影响有严格要求，这些就限制了焚烧法广泛的应用。

二、土地填埋

土地填埋是工业污泥的主要处置方法之一。应用填埋法要符合以下卫生要求：填埋场与地下水距离不得小于安全距离；修筑填埋场时移开地下管道（地下水道，煤气管道，输水管道）；处理厂应高于洪泛区，以防洪水冲刷；与公用水厂间距应在安全距离以上；与高速公路应保持安全距离，与河道保持安全距离。

如果场地设计不恰当，沥滤液可能污染地面水和地下水。造纸污泥沥滤液的氮、磷化合物浓度比生活污水低；造纸厂污泥填埋时，纤维素分解很慢，其产生或散布的气体较少（关于造纸污泥填埋场结构的设计要求，详见有关的专著）。

三、土地应用

利用制浆造纸厂污泥，开展了土壤改良试验，发现污泥可以改良土壤，但不能作为肥料用，因为它含有的元素不符合作肥料的要求。作为土壤改良剂，其 $w(\text{C})/w(\text{N})$ 应为 $20:(1\sim30):1$ ，10 个制浆造纸厂中有 7 个厂的混合污泥平均组成约为 $w(\text{C})/w(\text{N})=26:1$ ，可满足这个要求。美国 1989 年统计的脱水污泥处置情况如表 5-5。

表 5-5 脱水污泥处置方式统计表

方 式	1979 年	1988~ 1989 年	方 式	1979 年	1988~ 1989 年
填埋或污泥塘处置	86%	70%	循环/再用/副产品	1%	1%
焚烧产能	11%	21%	其他	<1%	<1%
土地应用	2%	8%			

第六节 超临界水氧化法

上述的传统的制浆造纸厂污泥处理方法——填埋法和焚烧法效率低,费用高,还有二次污染问题。最近的研究表明,超临界水氧化法(SCWO)是处理制浆造纸厂污泥的一种经济可行的新方法。

一、超临界水及其化学反应

(一) 超临界流体

所谓超临界流体(Supercritical fluid, 缩写为 SCF), 就是指处于临界温度(T_c)和临界压力(P_c)以上的高密度流体。图 5-13 是纯物质的典型压力-温度图, 图中线 AT 表示气固平衡的升华曲线, 线 BT 表示液固平衡的熔融曲线, 线 CT 表示气液平衡的液体蒸汽压曲线, 点 T 是气液固三相共存的三相点。按照相律, 当纯物质的气液固三相共存时, 确定体系状态的自由度为零, 即每种纯物质都存在它自己确定的三相点。将纯物质沿气液饱和线升温, 当达到图中点 C 时, 气液的分界面消失, 体系的性质变得均一, 不再分为气体和液体, 称 C 点为临界点。与该点对应的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。图中有阴影线的区域就是超临界流体区域。

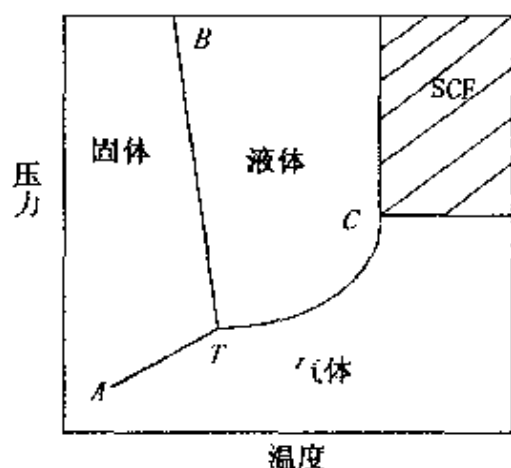


图 5-13 纯物质的压力-温度图

图中有阴影线的区域就是超临界流体区域。

表 5-6 是超临界流体与气体、液体性质的比较。从表中可以看出, 超临界流体的密度与液体相近, 黏度与气体相近, 扩散系数约比液体大 100 倍。因此, 超临界流体将是物质传递和化学反应的优良介质。在环境保护领域中, 常用的超临界流体有水、 CO_2 、氨、乙烯、丙烷、丙烯等, 由于水和 CO_2 化学性质稳定, 且无毒、无臭、无色、无腐蚀性, 因此是最常用的超临界流体。

(二) 超临界水与水溶液

水的临界温度是 374.3°C , 临界压力是 22.05MPa , 在此温度和

表 5-6 气体、超临界流体、液体性质比较

状 态	密度 $\cdot \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	黏度 $\cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$	扩散系数 $\cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
气 体	$(0.6 \sim 2.0) \times 10^{-3}$	0.05~0.35	0.01~1.0
超临界流体	0.2~0.9	0.20~0.99	$(0.5 \sim 3.3) \times 10^{-5}$
液 体	0.8~1.0	3.00~24.0	$(0.5 \sim 2.0) \times 10^{-7}$

压力之上就是超临界区。通常条件下,水是极性溶剂,可以溶解包括盐类在内的大多数电解质,对气体和大多数有机物则微溶或不溶,水的密度几乎不随压力改变。但当水处于超临界状态时,这些特性似乎都发生了“反转”。

超临界水的密度可以通过改变温度和压力将其控制在气体和液体之间。其他性质(如黏度、介电常数、离子积等)均随密度增加而增加,扩散系数随密度增加而减小。由于超临界水有此物性变化,使它表现得像一个中等程度的极性有机溶剂。超临界水能与非极性物质(如烃类)和其他有机物完全互溶,而无机物(特别是盐类)在超临界水中的离解常数和溶解度却很低。例如,在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 、超临界水的密度不超过 $0.325\text{g}/\text{cm}^3$ 的条件下,NaCl 的电离常数为 10^{-14} 量级,溶解度则低至 100×10^{-6} ,而常温下 NaCl 的溶解度可以达 37% (质量分数)。另外,超临界水可以与空气、氮气、氧气和 CO_2 等气体完全互溶,这是超临界水作为氧化反应介质的一个重要条件。表 5-7 显示了超临界水与普通水的溶解度对比。

(三) 超临界水化学反应

超临界水具有各种独特的性质。例如,对有机物的极强的溶解能力、高度可压缩性等,而且水无毒、廉价、容易与许多产物分离。实际上,许多待处理的物料本来就是水溶液,

表 5-7 超临界水与普通水
溶解度的对比

溶 质	普通水	超临界水
无机物	大部分易溶	不溶或微溶
有机物	大部分微溶或不溶	易溶
气体	大部分微溶或不溶	易溶

在多数情况下不必将水与最终产物分离,这就使得超临界水成为极

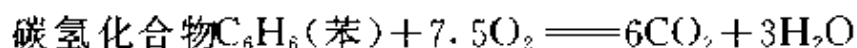
具潜力的反应介质。超临界水化学反应已受到了广泛的重视和研究,表 5-8 给出了目前已开发研究的超临界水化学反应的主要类型及应用情况。

表 5 8 超临界水化学反应类型及应用

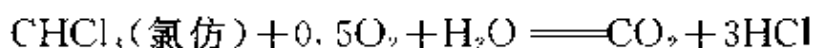
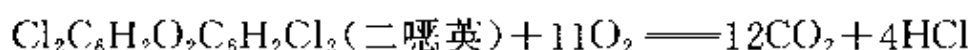
反应类型	应用举例	反应类型	应用举例
氧化反应	处理有毒废物	水解和裂解	煤和木材液化
脱水反应	乙醇脱水制乙烯	加氢、烷基化	烃加工
水热合成	合成无机材料		

二、超临界水氧化法

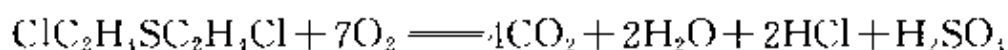
超临界水氧化(SCWO)是有机物质被超临界状态的水氧化并转化为 CO_2 和无机酸的工艺过程。在超临界水氧化过程中,有机物、空气(或氧气)和水在 25MPa 的压力和 400℃ 以上完全互溶。在此条件下,有机物开始自发氧化,所产生的反应热可使温度升高至 550~650℃。在不到 1min 的反应停留时间内,使 99.99% 以上的有机物被迅速氧化成 CO_2 、 H_2O 和 N_2 。某些有毒物质在超临界水中的氧化反应如下:



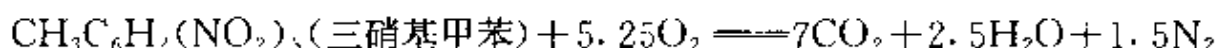
有机氯



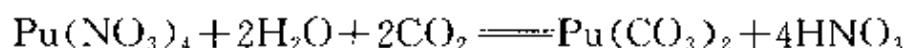
有机硫



有机氮



重金属



超临界水氧化过程可以完全消除各种有毒有害物质。目前,已经试验的物质有二噁英、多氯联苯、苯、硝基苯、尿素、氰化物、酚类、醋酸、醇类、氨等。表 5-9 是超临界水氧化对某些有毒物质的去

除率。

表 5-9 超临界水氧化对有毒物质的去除率

化 合 物	温度 /℃	停留时间/min	去除率/%
2,4-二硝基甲苯	157	0.5	99.7
2,1-二硝基甲苯	513	0.5	99.992
2,4-二硝基甲苯	571	0.5	99.9998
1,1,1-三氯乙烷	495	3.6	99.99
1,2-乙烯二氯化物	195	3.6	99.99
1,1,2,2-四氯乙烯	495	3.6	99.99
六氯环戊二烯	488	3.5	99.99
邻氯甲苯	495	3.6	99.99
1,2,4-三氯苯	495	3.6	99.99
4,4-二氯联苯	500	4.4	99.993
二氯-二苯-三氯乙烷	505	3.7	99.997
多氯联苯	510	3.7	99.99
一噁英	574	3.7	99.99995

表 5-10 是超临界水氧化法与湿式空气氧化法和传统焚烧法的比较。同其他方法相比,超临界水氧化法处理有机废水废物有以下特点:效率高,有毒物质的去除率可达 99.99% 以上,符合全封闭处理的要求;由于均相反应和停留时间短,反应器结构简单,体积

表 5-10 几种有机废水废物处理方法比较

处理方法	SCWO 法	湿式空气氧化法	焚烧法
温度/℃	400~600	150~350	2000~3000
压力/MPa	30~40	2~20	常压
催化剂	不需	需	不需
停留时间/min	≤1	15~20	长(≥10)
去除率/%	>99.99	75~90	99.99
是否自热	是	是	否
适用性	普适	受限制	普适
流出物	无毒、无色	有毒、有色	含 NO _x 等
后续处理	不需	需	需

小；适用范围广，可用于各种有毒物质的处理；产物清洁，无需进一步处理；在较低有机物含量时，即可实现自热，无需外界供热。

SCWO 过程可成功地处理各种废水废物、城市污泥、造纸污泥和人类代谢污物，通过试验已经证明可用超临界水氧化处理成无毒、无味、无色的气体和水。另外，已证明可以用 SCWO 法将污水生化处理厂产生的过量活性污泥完全清除。Shanableh 等对高污染的生物污泥在 SCWO 中反应行为进行了研究，结果表明在 5min 的停留时间内有 99% 以上的 COD 被迅速氧化，其产物是清洁、无色、无味的 CO_2 、 H_2O 等无机物。目前，美国有三大公司 (Modell Development Corp.、Eco-Waste Technologies 和 Modar Inc.) 已经建立了处理污泥 130~230L/h 的 SCWO 试验装置。几大公司正与美国和欧洲的合作者共同研究，准备建立一个放大 10 倍的示范厂，预计第一个示范厂将建在德国。

三、SCWO 法处理制浆造纸厂污泥

(一) 工艺设计

制浆造纸厂污泥 SCWO 法处理的工艺流程示于图 5-14。它用来加工固形物含量 10% 的污泥 (初级的、二级的或混合的)，产生清洁的流出物，主要成分为 CO_2 的气体 (95%~99.95% 的 CO_2 、还含有少量 O_2 和 N_2)、具有一些溶解性碱式盐的水溶液、含在污泥中的氧化物和不溶的金属盐的固体。

图 5-14 中的工艺特别适合制浆造纸厂污泥，因为它能回收污泥中的大约一半的热值。 CO_2 液化也能产生传统焚烧法难以媲美的环境效益，气态流出物 (如 CO_2) 可以液体形式贮存并在排放前加以分析，这样就防止了任何污染物向大气中的任意排放。

参考图 5-14，进料污泥在低压装置里均化和再循环 (约 700kPa)。混合物的一部分与加压的氧混合后送入预热器，然后送入反应器和冷却器。用于预热的能量由设在外部的热传递装置中的流体循环获得。该装置提供再生的热交换，从而免除了对辅助燃料的需求。在冷却器中可提取足够的能量，以便为预热料液和补偿外部装置的热损失提供能量。对于固形物的质量分数为 10% 的料液，从

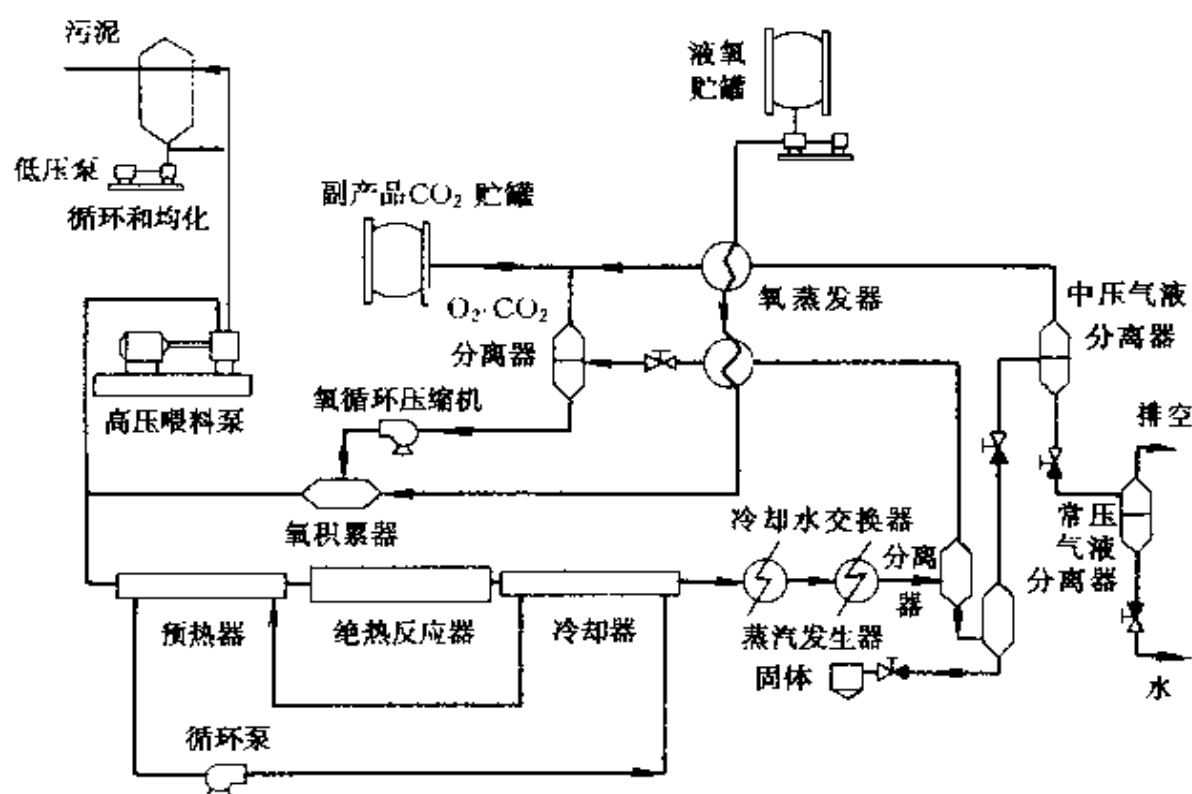


图 5-14 SCWO 法处理制浆造纸厂污泥的工艺流程

冷却器出来的流出物温度为 330°C ，压力为 25.2MPa ，足以产生 8.3 、 4.1 和 1.0MPa 的蒸汽。

从冷却器出来的流出物被分离成气相和液相。如果固相存在，则将其捕集并随液相带出。液相被送入固液分离器中，分离出的固体被减压和贮存，液相被减压，气态的 CO_2 被从中压气液分离器的顶部除去，气态的 CO_2 被液化。

然后，来自中压气液分离器的水相被减压至大气压，这时有少量的气态 CO_2 和水蒸气释放出来。这些气体是洁净的，可直接排放到大气中（或者作为附加的保证措施，将它通过一个活性炭床后排放）。

来自气液分离器的水相流出物是含有溶解的氯化钠和硫酸钙（一般总溶解固形物的质量分数低于 0.2% ）的清洁水（一般总有机碳少于 50mg/L ）。该水相流出物能被脱盐（例如通过反渗透膜或具有盐结晶器的蒸汽压缩蒸馏）以回收高纯水循环利用。

来自第一段气/液固分离器的气相是过量氧和产品 CO_2 的混合

物。 CO_2 被通过一种专利方法液化并从过量氧中分离出来；过量氧被压缩至操作压力，与补充的氧混合，再循环利用。

液体 CO_2 被送入副产品贮罐。来自中压气液分离器的气态 CO_2 被液化后也送入副产品 CO_2 贮罐。实践中，可能有两个副产品贮罐，每个能容纳 1~2d 的 CO_2 产量。当一个罐装满时，物料被转入另一罐。前一个罐则被采样并分析任何的残留污染物。分析合格后，它将通过卡车运送至当地的气体加工站纯化，如果需要，可再销售。

SCWO 法处理制浆造纸厂污泥有以下主要特征：

① 在 550~650℃ 条件下氧化，燃烧效率大于 99%，同时对有机卤化物和二噁英能有效的去除。

② 只需要很少量脱水，污泥固体的质量分数为 10% 时即可进料。

③ 无需外界供热。

④ 45% 以上的污泥热能以蒸汽的形式回收。

⑤ 能回收副产品 CO_2 。

⑥ CO_2 的液化消除了自由散发的可能性，从而为其快速回收铺平了道路。

（二）实验室规模试验

该试验的目的是确定 SCWO 是否能有效地氧化制浆造纸厂污泥中的有机物质，包括二噁英组分。来自制浆造纸厂的两污泥试样被试验：一种是由 NCASI 提供的，另一种是由某厂（以 X 公司表示）提供的。两种污泥都是初级污泥和二次污泥的混合物。因为实验室规模试验系统限制颗粒小于 100 μm ，所以污泥在加工处理前被浸软使之离析。试验过程中，对原料污泥和来自 SCWO 试验的液体和固体流出物中的总有机碳（TOC）、总有机卤（TOX）、2,3,7,8-TCDD（二噁英）和 2,3,7,8-TCDF（二苯并呋喃）进行分析。该装置处理污泥的反应器操作极限为 600℃ 和 25.5MPa，反应时间为 10s~10min。

制浆造纸厂污泥 SCWO 实验室规模试验的结果见表 5-11。从表 5-11 中可以看出，大约 80%~90% 的污泥固体被通过超临界水氧化

破坏。这些试验数据与报告的污泥 10%~20% 的灰分含量相吻合。

表 5-11 制浆造纸厂污泥 SCWO 实验室规模试验的结果

分析试验	浓度 ¹ / mg · kg							
	NCASI 提供的污泥,				X 公司提供的污泥,			
	反应温度 567℃				反应温度 586℃			
	污泥	液体	固体	破坏率 / %	污泥	液体	固体	破坏率 / %
固体 × 10 ⁶	36 100	NA	4 300	88.1	43 900	NA	8 900	79.7
TOC × 10 ⁶	12 043	27	18 550	99.1	16 362	16	11 000	99.3
TOX / 10 ⁶	136	0.006	17	99.94	67	0.027	3.7	99.91
2,3,7,8-TCDD > 10 ¹²	0.34	0.003 1	1.9	96.7	123	ND(0.02)	2.9	>99.98
2,3,7,8-TCDF / 10 ¹¹	1.58	ND (0.0027)	5.3	>98.4	834	ND(0.01)	25.6	>99.97

1. 浓度指每千克湿基污泥中各物质含量。

注：NA 表示未分析，ND 表示未测定。

两种污泥的总有机碳(TOC)破坏率为 99.1%~99.3%。虽然数值比表 5-9 中报告的单一化合物的数值低,不过,对污泥中 TOC, 99% 的破坏率被认为是相当好的结果。两种污泥总有机卤化物(TOX)的破坏率为 99.94%~99.91%,该数值比 99% 的 TOC 破坏率高。一般总有机卤化物的破坏率比碳氢的破坏率高一些,可能是因为 C—Cl 键通常比 C—C 键弱的缘故。

TCDD 和 TCDF 的破坏率是以破坏/降低率(DRE)表示的,而不是以简单的破坏率表示的,因为所分析的是特定的化合物。对于由公司 X 获得的污泥,TCDD 和 TCDF 的 DRE 超过 99.97%,此值与 99.94% 的 TOX 降低率相吻合。由 NCASI 提供的污泥的 TCDD 和 TCDF 的 DRE 比由公司 X 获得的污泥低得多,这一差异归因于由 NCASI 提供的污泥的 TCDD 和 TCDF 浓度低,每克污泥中 0.34pg 和 1.58pg 浓度水平比预期的要低得多(约低 1~2 个数量级)。在液相和固相流出物中检测到的浓度接近或低于最小可检测极限。据此认为这些结果说明了 SCWO 对二噁英的高破坏效率。

用 2,3,7,8-TCDD 水溶液进行的实验结果证实了上述解释,说

明了 SCWO 对二噁英的破坏能力。TCDD 的 DRE 在表 5-9 中给出。进料中含有 0.5×10^{-6} 的 TCDD 和在水中含有质量 1.9% 的甲基乙基酮。流出物中 TCDD 的浓度为 264pg/L, 与超过 99.9999% (6 个 9) 的破坏/降低率等价。

总之, 破坏率结果是很令人鼓舞的, 通过提高温度或增加反应时间, 有望获得更高的破坏/降低率。

(三) 经济评价

下面是对一个日产 90t 初级和二级混合污泥的制浆造纸厂进行的费用比较, 考虑了以下 3 种选择:

- ① 用螺旋压滤机脱水至 10%, 接着将污泥运至坑填场;
- ② 用螺旋压滤机脱水至 40%, 接着在 1100℃ 下现场焚烧;
- ③ 用离心机脱水至 10%, 接着现场用 SCWO 法处理。

为了反映整个美国的地域差异, 考虑两种情况, 每种都具有不同的倾倒费、燃料费和电力费。表 5-12 中的参数可反映美国东北或中西部(例 1)和西北或东南部(例 2)的情况。表 5-12 中给出了安装投资费、年操作维修费和单位成本(按投资的 12% 和 10 年耐用期计算)。

表 5-12 不同方法处理制浆造纸厂污泥的费用比较

处理方法		填埋法	焚烧法	SCWO 法
费 用				
例 1 投资费/美元		1000 000	21 000 000	20 200 000
年操作维修费/美元		7 070 000	8 045 000	2 017 000
单位成本/美元·t ⁻¹		237	367	178
例 2 投资费/美元		4 000 000	21 000 000	20 200 000
年操作维修费/美元		3 395 000	6 195 000	1 667 000
单位成本/美元·t ⁻¹		120	310	167

从表 5-12 中可以看出, SCWO 法处理污泥的投资费同焚烧法相当, 比填埋法高; 而年操作维修费以 SCWO 法最低; SCWO 法的单位成本也较低。

最近, Cooper 等对来自某造纸厂的两种不同污泥及漂白废水 SCWO 法处理的可能性进行了试验研究, 样品被采集、分析并运至

德国的 MODEC 中试车间。用氧化塘污泥和初级沉淀池污泥与漂白废水的混合物进行中试试验。氧化塘污泥先稀释至约 7% 的固形物浓度,然后过筛以除去诸如小卵石一类的粒子。在进行氧化试验前,污泥在 Fryma 湿式研磨机内循环处理大约 2h,将其调节为约 0.15mm 的颗粒。约 30% 固形物的初级沉淀池污泥首先在 Düker 粉碎机中处理,得到的物质相当细,但仍有纤维。污泥然后被用 30% DO: 70% EOP^① 漂白废水稀释至大约 7% 的固形物浓度。

实验结果表明,SCWO 对氧化塘污泥的破坏率很高,二噁英/呋喃毒性当量(PCDD/PCDF TEQ)和可吸附有机卤化物(AOX)的破坏率分别为 99.24% 和 99.93%。对有机碳的破坏率也高达 97.73%。灰分浸出液的 PCDD/PCDF TEQ 和 AOX 值很低,表明灰分适于填埋。

像氧化塘污泥结果一样,SCWO 对初级沉淀池污泥与漂白废水的混合物的 AOX 破坏率也很高,实际上在液体流出物和灰分的浸出液中未检测出 AOX。根据在液体流出物和灰分的浸出液中的 AOX 分析检测极限浓度计算出的 AOX 破坏率为 99.47%。与之相似,没有检测出 PCDD/PCDF TEQ。灰分浸出液的 PCDD/PCDF TEQ 和 AOX 的不可检测水平表明灰分适于坑填。

总之,氧化塘污泥和初级沉淀池污泥与漂白废水的混合物可成功地进行 SCWO 处理,生成实际上是无色、pH 值中性、TOC 和 AOX 值很低的液体流出物。两种污泥的 SCWO 氧化产生的灰分均适于坑填。

四、超临界水氧化技术中的工程问题

(一) 腐蚀

在 SCWO 环境中比通常条件下更易导致金属的腐蚀。高浓度的溶解氧、高温高压的条件、极端的 pH 值以及某些种类的无机离子均可使腐蚀加快。腐蚀会产生两个方面的问题,一是反应完毕后的流出

^① DO(Bleaching with chloride dioxide added oxygen)指添加氧的二氧化氯漂白; EOP(Extraction added oxygen and hydrogen peroxide)添加氧和过氧化氢的液抽提。

物中含有某些金属离子(如铬等),会影响处理的质量;二是过度的腐蚀会影响压力系统正常工作。在 $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}2\sim 9$ 、氯化物浓度为 400mg/L 的条件下,对 13 种合金的腐蚀进行了实验研究,结果表明,在给定的温度范围内,pH 值对腐蚀的影响不大。在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的亚临界状态下,由于水的介电常数和无机盐的溶解度均较大,主要以电化学腐蚀为主。当温度升至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,水的介电常数和盐的溶解度迅速下降,这时以化学腐蚀为主。目前主要针对具体体系,尤其是含氯体系研究减轻和防止腐蚀的途径。

(二) 盐的沉积

在 SCWO 中,往往在进料中加入碱中和时产生的酸和生成的盐。因超临界条件下无机物的溶解度很小,过程中会有盐沉积。某些盐的黏度较大,有可能引起反应器或管路堵塞。通过反应器型式的优化和适当的操作方式可予以部分地改善。对于某些高含盐体系可能需要预处理。

(三) 催化剂

SCWO 的反应条件苛刻($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 25MPa),对金属具有较强的腐蚀性,对设备材质的要求较高。另外,对某些化学性质稳定的化合物,所需的反应时间还较长。为了加快反应速率,减少反应时间,降低反应温度,优化反应网络,使 SCWO 能充分发挥出自身的优势,许多研究者将催化剂引入 SCWO 中。目前应用的绝大部分催化剂是以往湿式空气氧化和亚临界水氧化过程研究中使用的,如 MnO_2/CeO 和 V_2O_5 等。均相催化与非均相催化相比,非均相催化的效果较好。

(四) 热量传递

因为水的性质在临界点附近变化很大,在 SCWO 过程中也必须考虑临界点附近的热量传递问题。在临界点温度以下但接近临界点时,水的运动黏度很低,温度升高时自然对流增加,热导率增加很快。但当温度超过临界点不多时,传热系数急剧下降,这可能是由于流体密度下降以及主体流体和管壁处流体的物理性质的差异所致。

综上所述,超临界水氧化法是一项环保新技术,具有十分突出的优势。SCWO 法是制浆造纸厂污泥处理有利于环保的选择,在经济

上是完全可行的,具有良好的应用前景。建议应进一步加强这方面的研究开发工作。

参 考 文 献

- 1 杨瑜芳,山口.日本水环境学会志,1999,22(5):385
- 2 Wesley W.,Eckenfelder, Jr. 著,工业水污染控制,姚重华等译,上海:华东化工学院出版社,1991
- 3 陈维纽.超临界流体萃取的原理和应用,北京:化学工业出版社,1998,2~3
- 4 钱学仁,丁钢,北方造纸,1995,16(4):56~58
- 5 钱学仁,李坚,国际造纸,1996,15(2):10~12
- 6 钱学仁,李坚,世界林业研究,1996,9(1):28~33
- 7 向波涛,王涛,杨基础等,化工进展,1997,(3):39~44
- 8 向波涛,王涛,杨基础等,化工进展,1999,(6):19~22
- 9 赵胜利,元玉台,秦树仁等,石油化工高等学校学报,1999,12(1):48~53
- 10 Modell, M., U. S. Patent, 4543190, Sep. 24, 1985
- 11 Modell, M., Larson, J., Sobczynski, S. F. Tappi Journal, 1992, 75(6):195~202
- 12 Cooper, S. P., Folster, H. G., Gairns, S. A., et al. Pulp and Paper Canada, 1997, 98(10):37~41

第六章 剩余污泥减量化技术

第一节 剩余污泥现状

在第三章中已讨论过,去除有机污染物是活性污泥法的核心。在曝气池中,通过一系列生物化学反应,有机污染物最终被转化为新的细胞物质(活性污泥)、二氧化碳、可溶性微生物代谢产物及水。在传统活性污泥系统中,每去除 1kg BOD,同时产生 15~100L 的剩余污泥,其中 95%是水。表 6-1 给出了 1984 年一些发达国家中的剩余污泥的年产量。目前,随着世界工业化进展及人口的不断膨胀,所需处理的废水量逐年增加,可以预见剩余污泥的年产量将呈指数趋势增长,这是对目前废水生物处理技术的一大挑战。

表 6-1 1984 年一些发达国家的剩余污泥产量

国家	处理的污水量, $\times 10^6 \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	需处理剩余污泥 Mt
德 国	20.0	2.19
法 国	7.0	0.85
欧共体	57.7	5.56
日 本	15.0	1.15

从世界范围来看,随着各国环境、土地及食品条例的严格化、标准化,第五章中所讨论的污泥去途受到越来越多的限制,污泥处理费用不断上升。欧共体已经决定在 2002 年底将禁止污泥排海。目前,剩余污泥的处理费用已经占整个污水处理费用的 25%~65%,并呈现逐年上升趋势。如何控制剩余污泥的产生及发展污泥减量化技术已成为了当务之急。特别是欧美各国在这一研究领域投入了大量的人力及物力。下面将集中介绍几种具有工业化潜力的污泥减量化技术。

第二节 好氧-沉淀-厌氧工艺

好氧-沉淀-厌氧工艺是传统活性污泥法的变形。它是在污泥的回流管线上加入一厌氧反应器，其流程参见图 6-1。由于丝状菌是严格的好氧菌，因此这一工艺最早是用来控制丝状菌的增长，并取得了明显的效果。与传统活性污泥法相比，Westgarth 等人首次报道了，在好氧-沉淀-厌氧高效活性污泥法中剩余污泥的产量降低了近一半。近年来，针对这一工艺在污泥减量上的应用，各国学者做了大量的研究工作。

事实上，好氧-沉淀-厌氧工艺是根据微生物在好氧及厌氧条件下的不同代谢特性发展而来的。对于好氧微生物来讲，生物能（ATP）是通过氧化外源有机物而产生的，然后用于生物合成反应。当好氧微生物处于厌氧及没有食物供应的环境时，它们不能继续

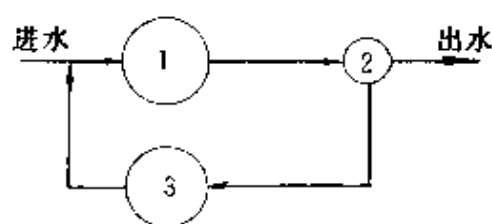


图 6-1 好氧-沉淀-厌氧工艺流程

1—好氧反应器；2—沉淀池；

3—厌氧反应器

通过氧化底物产生 ATP，转而利用体内在好氧反应器中所建立的 ATP 储存作为能源。如果在厌氧反应器中，微生物所储存的 ATP 被消耗殆尽，当微生物再返回到好氧反应器中，与有机底物相接触时，微生物首先进行能量代谢，重新建立生物合成所需的能量水平，否则生物合成反应不能进行。这表明当微生物从厌氧返回好氧条件下，底物的消耗主要用于微生物的能量代谢而不是合成反应。这种交替好氧、厌氧循环促使活性污泥微生物的能量代谢与合成代谢的分离。微生物的产率与能量代谢成反比，即微生物能量代谢活性越高，微生物产率越低。这种由好氧、厌氧交替循环所诱导的微生物能量代谢分离奠定了好氧-沉淀-厌氧工艺能够减少剩余污泥产生的理论基础。

Chudoba 等人系统研究了在好氧-沉淀-厌氧法及传统活性污泥法中剩余污泥的产率，结果见图 6-2。图 6-2 表明在好氧-沉淀-厌氧法中剩余污泥的产量下降了 20%~65%。假设某城市污水处理厂日

处理量为 $1 \times 10^6 \text{ t}$, 进水 BOD 浓度为 200 mg/L 。在大多数传统活性污泥法中单位质量 BOD_5 干污泥的产率为 0.5 mg/mg , 日产污泥量可粗略估计如下:

$$\text{最大日产污泥总量} = 0.2 \times 10^6 \times 0.5 = 10^5 \text{ kg 干污泥} = 100 \text{ t 干污泥}$$

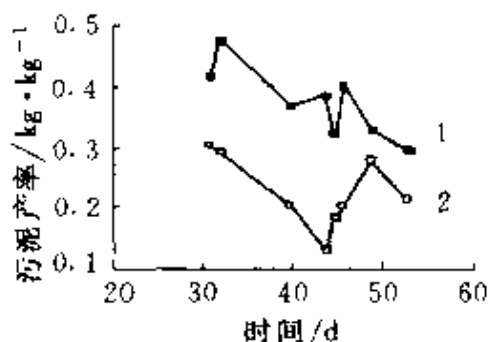


图 6-2 好氧-沉淀-厌氧法及传统活性污泥法中剩余污泥产率的比较

(污泥产率指去除单位质量 COD 产生的 SS 量)
1—传统活性污泥法;
2—好氧-沉淀-厌氧法

根据图 6-2 的数据, 在好氧-沉淀-厌氧法中, 剩余污泥的产量可减少至 $80 \sim 35 \text{ t}$ 。这不仅大大疏缓了由剩余污泥带来的环境压力, 同时可有效的降低污水处理成本。这对于大型污水处理厂而言, 每天将节省大量运行费用。我们可以假设每吨污水的处理费用为 1 元, 对于上边提到的日处理 $1 \times 10^6 \text{ t}$ 的水厂, 则每日运行费用为 100 万元。根据目前的城市污水处理厂的运行经验, 可保守的认为污泥的处理费用只占整个处理费用的 40%。在这种情况下, 应用好氧-沉淀-厌氧法每天可节省污泥处理的费用为

8 万~26 万元, 每年则可节省 29 亿~94 亿元。

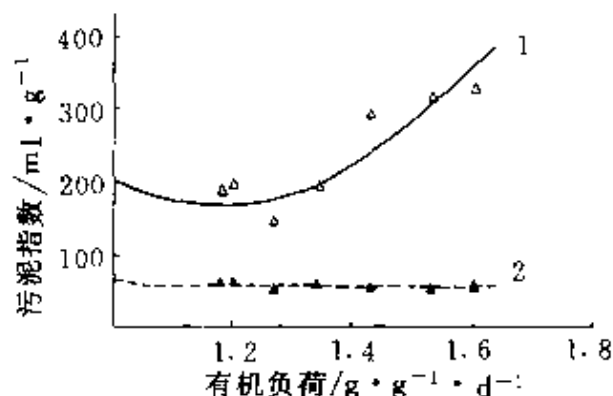


图 6-3 好氧-沉淀-厌氧法及传统活性污泥法中污泥沉降性能的比较

1—传统活性污泥法; 2—好氧-沉淀-厌氧法

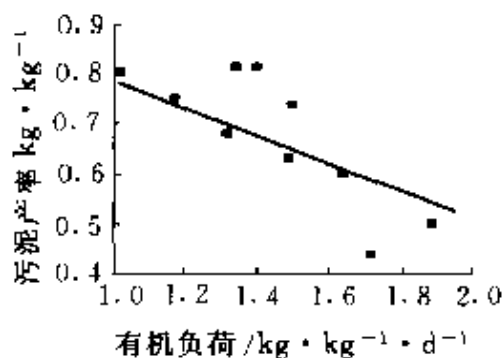


图 6-4 好氧-沉淀-厌氧法在不同负荷下污泥产率的变化

大量研究表明, 好氧-沉淀-厌氧法不仅有效的减少了剩余污泥的产生, 同时也大大地改善了污泥的沉降性能。图 6-3 比较了污泥沉降指数(SVI)在好氧-沉淀-厌氧法及传统活性污泥法中的变化规律。显然, 在好氧-沉淀-厌氧法中污泥具有非常令人满意的沉降性能, 有效改善了二沉池中泥水分离效率, 进而保证了出水水质。值得指出的是, 序批式生物反应器(SBR)的核心工作原理正是基于周期性好氧-沉淀-厌氧操作。在 SBR 反应器中污泥具有较低的产率和较好的沉降性能。

在一般的活性污泥系统中, 剩余污泥的产率随有机负荷的增加而增加。然而, 在好氧-沉淀-厌氧法中, 研究表明污泥的产率却随着有机负荷的提高而趋于减少。如图 6-4 所示。这主要由于微生物在传统活性污泥法和好氧-沉淀-厌氧法中所处的代谢状态不同。

大量研究证实微生物在周期性的好氧、厌氧循环下, 其能量代

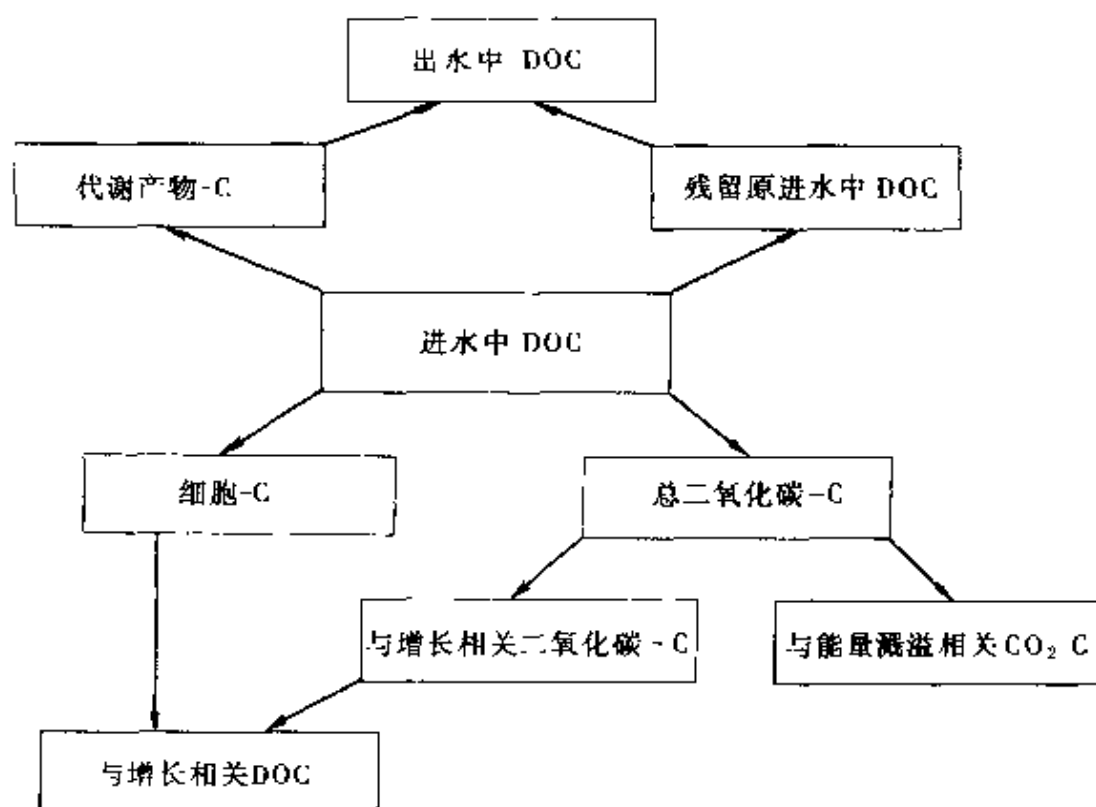


图 6-5 能量代谢分离状态下底物在代谢网络中的分配

DOC—溶解性有机碳

谢与其合成代谢不再处于偶合状态，而是能量代谢从合成代谢中分离出来。这种由周期性的好氧、厌氧循环所诱导的能量代谢分离造成部分能量从代谢网络中溅溢掉，部分底物被直接氧化为二氧化碳，其结果是导致产率下降。图 6-5 显示了能量代谢分离状态下，底物在代谢网络中的分配。研究表明，在能量代谢分离状态下，随着底物水平的提高，大部分有机碳被转化为二氧化碳，而没有用来生物合成反应。

第三节 能量代谢解偶联技术

在大多数好氧微生物中，高能化合物 ATP 是通过底物的氧化磷酸化过程形成的。在此过程中，电子通过细胞的电子传递系统从底物流向最终的电子受体氧气。Mitchell 认为电子传递过程中在细胞内外所形成的氢离子梯度可作为氢离子-ATP 酶泵，它以可逆方式运行。当此泵正向运作时，它利用 ATP 水解所产生的能量驱动氢离子穿过细胞膜，但是在生产 ATP 的细胞系统，氢离子-ATP 酶泵受在电子传递时所产生的氢离子梯度所驱动逆向工作生产 ATP。在正常的细胞代谢系统，ATP 的产生与利用是紧密偶合在一起的。但是，有一些氢离子携带体，如 dNP, pNP 以及 TCS 等等，可以解偶合上述氧化磷酸化过程。解偶联剂的作用是使电子传递和 ATP 形成两个过程分离，失掉它们的紧密联系，它只抑制 ATP 的形成过程，但不抑制电子传递过程，使电子传递所产生的自由能变为热能。因解偶联剂可使电子传递失去正常的控制，造成过分利用氧和燃烧底物，而能量得不到储存。在此种情况下，部分底物将被直接氧化为二氧化碳。其结果是，在解偶联剂存在的生物过程中，微生物的增长效率将大大降低。

有的学者试图在活性污泥系统中通过加入解偶联剂达到控制剩余污泥产生的目的。Okey 和 Stensel 在两座大规模活性污泥厂进行了添加解偶联剂的实验，在控制剩余污泥的产生上取得了令人满意的运行结果。Chen 等人利用活性污泥间歇性实验较为详细的研究了解偶联剂 TCS 对污泥产率的影响，其结果见图 6-6。

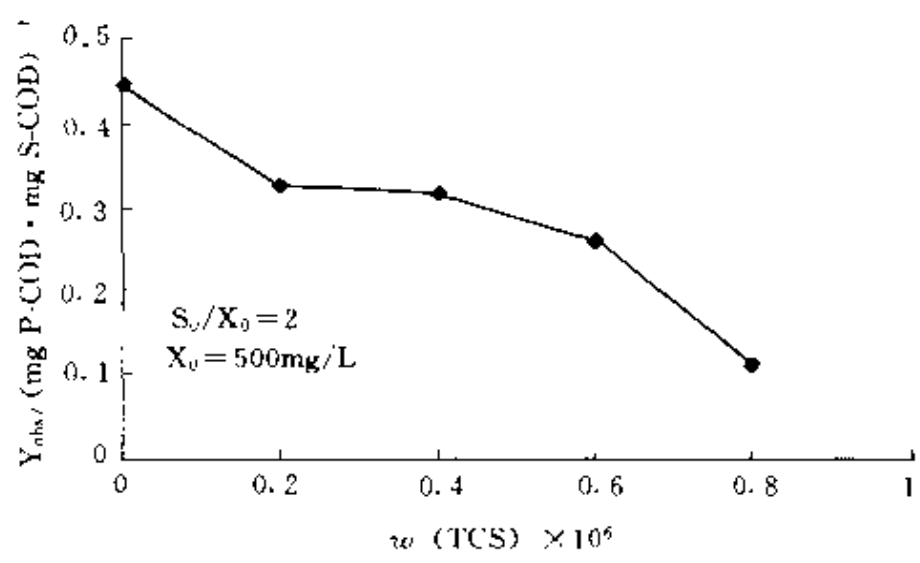


图 6-6 在活性污泥的间歇培养中解偶联剂 TCS 对污泥产率的影响
P-COD 产物 COD; S-COD—底物 COD

图 6-6 清晰表明，在 TCS 浓度仅为 0.8mg/L 时，污泥产率下降近 78%，而 TCS 的加入对底物去除率并没有显著的负面影响。Low 和 Chase 选用 pNP 作为解偶联剂，在微生物的连续培养中研究了微生物产率的变化，其结果列于表 6-2。与对比实验相比，在加入解偶联剂 pNP 的实验中，污泥的产率显著下降近 60%。

表 6-2 污泥产率在不同 pNP 度下的产率变化

pNP 浓度 /mg · L ⁻¹	污泥产率 /g · g ⁻¹	pNP 浓度 /mg · L ⁻¹	污泥产率 /g · g ⁻¹
0	0.63	100	0.23
10	0.59	120	0.00
80	0.47		

1 污泥产率为单位质量葡萄糖产生的干污泥量。

上述结果表明解偶联剂能够有效地控制剩余污泥的产生，但是解偶联剂本身会给活性污泥过程的运行带来一定的副作用，这主要体现在如下几个方面：

- (1) 解偶联剂一般为酸性芳香族化合物，较难生物降解并对环境有一定的潜在危害；
- (2) 在活性污泥过程中加入解偶联剂的另一个副作用就是它能

够刺激微生物对溶解氧量的显著增加，这将会直接增加系统的动力消耗。

以上分析显示，对于较大规模的污水处理厂，通过加入解偶联剂达到控制剩余污泥产量的做法应需要进一步地深入研究。

第四节 高溶解氧活性污泥系统

关于高溶解氧在活性污泥法中对污泥产率的影响目前在文献中有不同的报道。一般认为在大规模活性污泥法中，系统的供氧能力是限制增加负荷的主要因素之一。在传统活性污泥法中一般利用空气进行曝气，由于受到溶解氧的分压限制，常温下清水中最大溶解氧浓度仅 9mg/L 。为了达到较高的溶解氧浓度，正如前所述，可应用纯氧曝气。

Mcwhirter 系统地研究了纯氧活性污泥系统中污泥的产率，发现与传统空气曝气的活性污泥法相比，纯氧活性污泥系统中的污泥产率下降近 54%。表 6-3 比较了传统的空气曝气和纯氧曝气活性污泥法在不同运行条件污泥的产率，从表 6-3 中可以看到，在较短的泥龄时，纯氧活性污泥法中的污泥产率仅为空气法的 60%，Abbassi 等人利用实验室规模活性污泥系统（20L 曝气池）较为系统地研究了稳态下溶解氧浓度对剩余污泥产率的影响。他们发现当曝气池内溶解氧浓度从 1.8mg/L 增至 6.0mg/L 时，剩余污泥（MLSS）的产率由 0.28mg/mg 降至 0.2mg/mg （参见图 6-7）。很显然，图 6-7 中的污泥产率远远小于表 6-3 所给出的数值。

关于高溶解氧活性污泥法中剩余污泥产量降低的机制目前还不完全清楚。Mcwhirter 提出与低溶解氧活性污泥法相比，高浓度的溶解氧可以渗透到污泥絮体的更深层，增加了曝气池中活性生物量浓度，从而降低了曝气池内以活性生物量计算的污泥负荷。那么在同样的表观污泥负荷下，高溶解氧系统将产生较少的剩余污泥。另一方面根据污泥自身水解假说，Abbassi 等认为污泥絮体内部存在一个厌氧区，其中的微生物处于水解状态。当水体中的溶解氧增加时，污泥絮体内部的好氧区将得到扩展，在这种情况下，污泥絮体内部

表 6-3 传统的空气曝气和纯氧曝气活性污泥法

曝气方式	污泥负荷 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	污泥 MLVSS 浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	泥龄/d	污泥产率 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
纯氧	0.85	3600	2.6	0.60
空气	0.89	3450	2.1	0.98
纯氧	0.17	3600	2.8	0.96
空气	1.00	6950	11.0	0.95
纯氧	0.82	6000	2.2	0.68
空气	0.14	4900	11.0	0.70
纯氧	0.8	3610	3.0	0.60
空气	0.9	3450	2.0	1.00
纯氧	0.6	4085	3.0	0.60
空气	0.4	3676	3.0	0.90

注：污泥产率与污泥负荷均以 BOD 计。

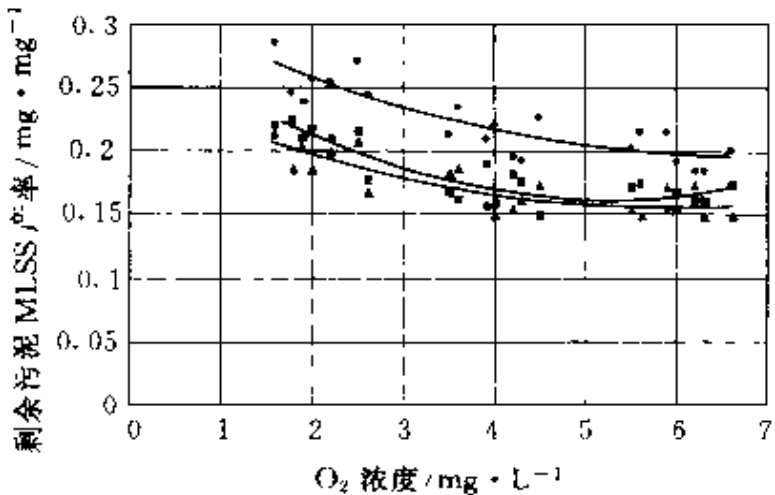


图 6-7 稳态活性污泥系统中不同溶解氧下剩余污泥的产率
(污泥产率以 BOD₅ 计)

● — $F/M=1.70\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ； ■ — $F/M=0.71\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ；
▲ — $F/M=0.53\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ；

SL (BOD₅) = $3.6\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ； $T=20^\circ\text{C}$ ； $\text{pH}=7\sim8$

已经水解的微生物将被氧化掉，从而减少了曝气池剩余污泥的产率。一般活性污泥法中剩余污泥 MLSS 的产率在 $0.5\text{mg}/\text{mg}$ ，然而图 6-7 上的产率数据只有 0.2 至 $0.28\text{mg}/\text{mg}$ ，即为传统活性污泥法的一半左右。根据 Abbassi 等人的解释，将有 50% 以上的剩余污泥通过

微生物的好氧水解反应消化掉，同时产生大量的水解产物，直接影响出水的水质。事实上，上述现象并没有在纯氧活性污泥法中观察到。因此，高溶解氧下的污泥水解假说仍然值得商榷。

如第三章中所述，丝状菌是活性污泥法运行中最经常遇到的问题之一。大量研究显示，一旦曝气池中溶解氧浓度过低，丝状菌将迅速增长，即低溶解氧可能引起污泥的丝状菌现象。在高溶解氧活性污泥系统，丝状菌的增长可以得到有效的抑制，大大改善了出水的水质。

第五节 臭氧-活性污泥系统

为了寻求有效的活性污泥减量技术，近年来一些学者把研究目光转向与臭氧等强氧化剂相结合的活性污泥法，提出了臭氧-活性污泥法。与好氧-沉淀-厌氧法相似，臭氧-活性污泥法也是在污泥的回流管线上加入一个臭氧反应器，在此回流污泥与一定浓度的臭氧接触反应，氧化水解所产生的有机物再返回曝气池经生化反应去除，图 6-8 给出了这一技术的基本工作流程。

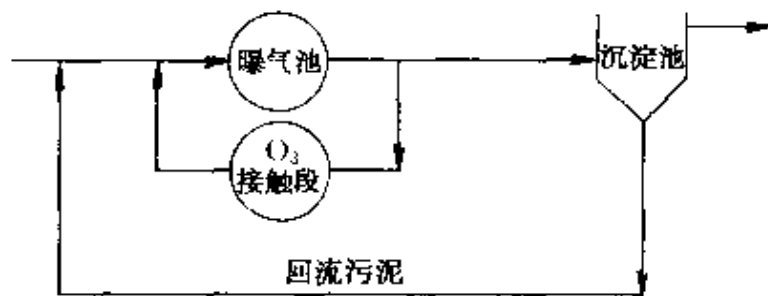


图 6-8 臭氧-活性污泥系统流程

根据 Kamiya 和 Hirotsuji 的研究，当臭氧的相对浓度为 10 mg/g 时，剩余污泥的产率可下降一半。如果臭氧的相对浓度达到 20 mg/g 时，系统中将没有剩余污泥的产生。由此可见，臭氧-活性污泥法在剩余污泥减量上是有显著效果的。臭氧-活性污泥系统的工作原理是由以下几点构成：（1）部分污泥在臭氧接触反应器中被氧化，绝大部分活性污泥微生物被杀死，并转化为有机物质；（2）污泥臭氧

氧化所产生的有机物质将在随后的生物氧化池内得以降解去除（见图 6-9）。

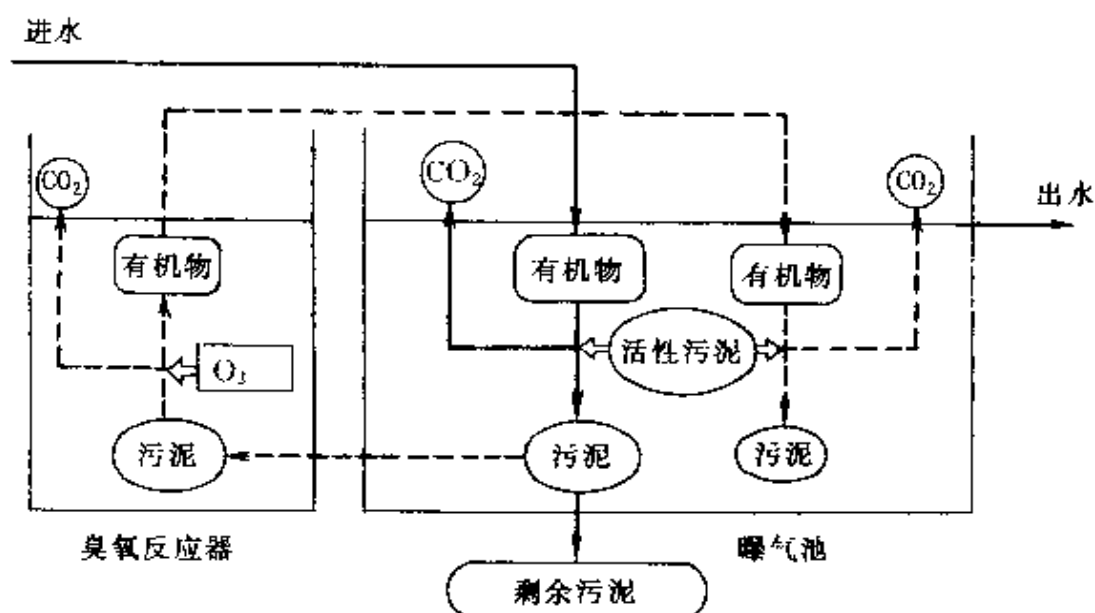


图 6-9 污泥在臭氧-活性污泥法中减量化机理

从废水净化方面看，剩余污泥减量是重要因素之一，同时也要考虑到臭氧接触池的引入是否对活性污泥法的处理效率和稳定性产生负面的影响。来自臭氧-活性污泥法的研究显示，以溶解性有机碳浓度计的出水水质基本没有受到影响，相反在引入臭氧氧化接触池后污泥的沉降性能却得到了大大地改善，这有利于维持稳定的出水水质。可以预见，臭氧-活性污泥法在水处理工业中有着较好的应用前景。

第六节 控制污泥泥龄

泥龄 θ_c ，也称细胞平均停留时间。从本书第三章中的讨论，可以看到， θ_c 是活性污泥法中重要设计及系统控制参数之一。对于处于稳态的活性污泥系统，Lawrence 和 McCarty 论证了在泥龄与污泥产率间存在如下的反比关系：

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y_{\max}} + \frac{\theta_c K_d}{Y_{\max}}$$

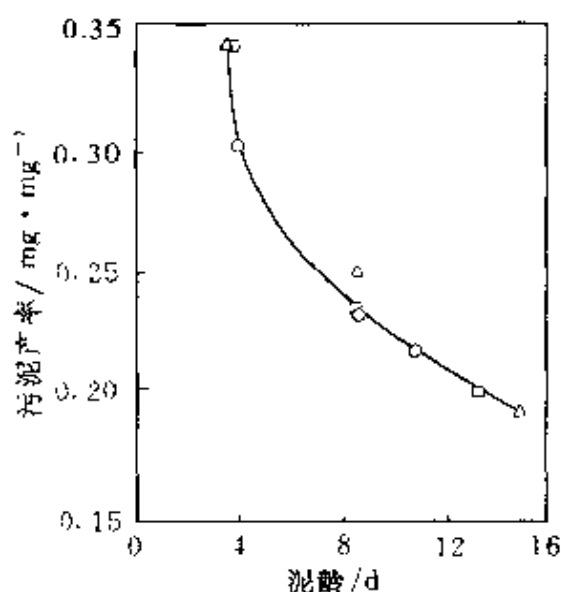


图 6-10 污泥泥龄对产率的影响

—COD : $\rho(p) = 32.6 : 1$;

COD : $\rho(p) = 63.6 : 1$;

—COD : $\rho(p) = 126.5 : 1$;

式中 Y ——降解单位质量有机物产生的微生物质量;

K_d ——内源呼吸常数;

Y_{max} ——微生物的真实产率。

公式表明污泥的产率随污泥泥龄的增加而减少。图 6-10 给出了产率与泥龄之间的实验关系。可以看到, 当泥龄从 2d 增加到 18d 时, 剩余污泥的产率下降了近 60%, 而稳态的 COD 去除效率并没有受到影响。

另一方面, Wunderlich 等人在纯氧曝气活性污泥系统中研究

了泥龄对剩余污泥产率的影响, 他们发现, 把泥龄从 3.7d 增到 8.7d 后, 单位质量 COD 污泥 VSS 的产率则由 0.38 降至 0.28mg/mg。这表明, 在纯氧曝气活性污泥系统除了有本书第三章中所介绍的一些优点外, 当采取较长的泥龄时, 其在控制剩余污泥量方面优势更大。

第七节 膜-热稳定-活性污泥系统

如上节所述, 通过控制较长的泥龄可以降低系统内污泥的产率。近几年来由于膜分离技术的快速发展, 膜分离在活性污泥的泥水分离中的应用得到了越来越广泛的重视。应用膜分离代替传统的二沉池, 可达到 100% 的污泥回流效果, 理论上讲, 污泥泥龄可为无限长。膜-热稳定-活性污泥系统是结合了膜分离及微生物的热水解而产生的一种污泥减量化新技术。它的主要工作原理是经膜分离后的污泥 (具有较长的泥龄) 通过温度为 50~70℃ 的热交换反应器使微生物体发生热水解, 与臭氧活性污泥法类似, 水解所产生的有机物质再返回生物反应器, 并被微生物降解掉 (参见图 6-11)。物料平衡显示

在这类反应器中, 90%左右的进水 COD 被氧化为二氧化碳, 而反应器中的悬浮微生物浓度基本保持不变, 没有剩余污泥排放。由此可见, 利用物理或化学的方法诱导微生物水解在污泥减量化方面具有潜在的应用前景。

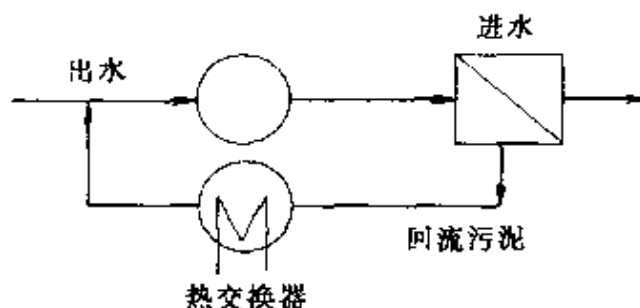


图 6-11 膜 热稳定-活性污泥系统

第八节 系统的温度控制

温度是活性污泥法设计和运行时必须考虑的重要因素之一, 因为它直接影响到曝气池内的微生物活性。利用活性污泥法为主要生物处理技术的大规模废水处理厂一般均采用露天式, 曝气池内的温度受当地的季节性气候变化影响较大, 因此较难控制, 然而对于小规模室内安装的废水处理系统, 温度调控相对容易实施。

大量研究显示, 污泥的产率及内源呼吸常数 K_d 均随温度变化, 这种变化可用 Arrhenius 方程描述。表 6-4 列举了不同温度下硝化污泥的产率随温度的变化。这些数据表明在相同的泥龄时, 污泥的产率随温度的增加而显著减小。关于温度与产率的关系目前仍有不同的观点。例如 Benefield 和 Randall 认为当曝气池内悬浮生物固体浓度维持在较高水平时, 活性污泥系统对于温度的变化 ($15 \sim 25^\circ\text{C}$) 并不敏感, 污泥的产率基本不变。Honda 和 Matsumoto 也发现当曝气池内温度在 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ 范围内变化时, 污泥的产率并没有显著的改变, 但是污泥内源呼吸常数 K_d 却增加了 7.5 倍。这些结果暗示, 在较高运行温度时, 部分剩余污泥可能会通过自身的水解而去除。另外, 值得一提的是, 在某些情况下, 不正常的培养温度会诱导微生

物的能量代谢分离，从而减少了剩余污泥的产生。

表 6-4 不同温度下硝化污泥的产率变化

温度/℃	5d	10d	20d
5	0.095	0.069	0.046
10	0.090	0.065	0.042
20	0.082	0.057	0.036
30	0.074	0.049	0.030

必须指出，从工程角度讲在大规模活性污泥法中控制运行温度是不切合实际的做法。然而对于运行工程师，由温度变化而引起的污泥沉降性能的改变是值得关注的，它将直接对系统的稳定运行产生影响。Benedict 和 Carlson 的研究表明当污泥 BOD 负荷为 $0.25 \sim 0.4 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时，污泥体积指数 (SVI) 随温度的变化如下：在 4°C 时， $\text{SVI}=110$ ；在 19°C 时， $\text{SVI}=98$ ；在 32°C 时， $\text{SVI}=45$ 。

以上数据清楚表明当温度在 $4 \sim 32^\circ\text{C}$ 范围内变化时，污泥的沉降性能随温度的增加而得到显著的改善，这在实际运行中具有重要的指导意义。

参 考 文 献

- 1 Abbassi B., Dullstein S. and Rabiger N. Water Res., 2000, 34, 139~146
- 2 Canales A., Pareilleux A., Rols J L., Goma G. and Huyard A. Water Sci. Technol., 1994, 30, 96~106.
- 3 Carrio L A, Lopez A R, Krasnoff P J and Donnellon J J, J. Water Pollut. Control Fed., 1985, 57, 116~121.
- 4 Chen G H and Liu Y J. Environ. Eng., 1999, 125, 508~513
- 5 Chen G H, Mo H K, Saby, S, Yip W K and Liu Y. Proc. of Development of Innovative Water and Wastewater Treatment Technologies for the 21st Century, Hong Kong, 1999, 221~235
- 6 Chen G H, Yip W K, Mo H K and Liu Y. Effect of sludge fasting and feasting on growth of activated sludge cultures. Water Res., 2000 (in press).
- 7 Chudoba P, Chevalier J J, Chang J and Capdeville B. Water Sci. Technol., 1991a, 23, 917~926.
- 8 Chudoba P, Morel A and Capdeville B. Environ. Technol., 1992, 13, 761~770

9. Cook G M and Russell J B. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1994, 60, 1942~1948
10. Copp J B. and Dold P L. *Water Sci. Technol.*, 1998, 38, 285~291
11. Ghiglizza R, Lodi A, Converti A, Nicoletta C and Rovatti M. *Bioproc. Eng.*, 1996, 11, 131~137
12. Horan N J. *Biological Wastewater Treatment Systems*. Wiley, Chichester, 1990
13. Kamiya F and Hirotsuji J. *Water Sci. Technol.*, 1998, 38, 145~153
14. Liu Y. *Water Res.*, 1996, 30, 2766~2770
15. Liu Y and Chen G H. *Biotechnol. Bioeng.*, 1997, 55, 571~576
16. Liu Y, Chen G H and Paul E. *Water Res.*, 1998, 32, 2883~2888
17. Liu Y. and Yang X F. *J. Beijing Inst. Light Ind.*, 1998, 18, 30~37
18. Liu Y, Chen G H and Rols J L. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, 52, 647~651
19. Liu Y. *Biotechnol. Bioeng.*, 1999, 65, 474~479
20. Liu Y. *Microbial Ecol.*, 2000, 39, 168~173
21. Liu Y. and Fay J H. *J. Environ. Eng.*, 2000, 126, 89~92
22. Liu Y. and Fay J H. *J. Appl. Microbiol.*, 2000, 88, 663~668
23. Liu Y. *Water Res.*, 2000, 34, 1645~1651
24. Liu Y. *Water Res.*, 2000, 34, 2025~2030
25. Low E W and Chase H. *Water Sci. Technol.*, 1998, 37, 399~402
26. Mayhew M and Stephenson T. *Water Sci. Technol.*, 1998, 39, 137~144
27. Metcalf and Eddy *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*, 3rd. New York, McGraw-Hill, Inc. USA., 1991
28. Nowak G Brown G. and Yee A J. *Water Pollut. Control Fed.*, 1986, 58, 978~984
29. Okey R W and Stensel D H *Environ. Chem.*, 1993, 40, 235~254
30. Richard M, Hao O and Jenkins D J. *Water Pollut. Control Fed.*, 1985, 57, 68~81
31. Rocher M, Goma G, Begue A P, Louvel L. and Rols J L. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, 51, 883~890
32. Roques H, Capdeville B, Seropian J C and Grigoropoulou H. *Water Res.*, 1984, 18, 103~110
33. Sakai Y, Fukase T, Yasui H and Shibata M. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36, 163~170
34. Tsao S P and Lee Y H. *Biotechnol. Bioeng.*, 1990, 35, 138~145
35. Wunderlich R, Barry J, Greenwood D and Carry C J. *Water Pollut. Control Fed.*, 1985, 57, 1012~1018
36. Yamamoto K, Hase M, Mahmood F and Matsuo T. *Water Sci. Technol.*, 1989, 21, 43~54
37. Yasui H and Shibata M. *Water Sci. Technol.*, 1994, 30, 11~20

第七章 制浆造纸工业废水 处理几种典型的工程实例

第一节 木浆黑液碱回收

一、工厂概况

某纸业股份有限公司主要以木材为原料，日产机械磨木浆 120t、化学机械浆 400t，其黑液碱回收系统处理蒸煮废液的能力可以满足日产 450t 化学浆生产的需要。

二、碱回收工艺

(一) 黑液的蒸发

该纸业股份有限公司碱回收车间现有 3 列蒸发器。其中一列是分离器在外的长管薄膜式蒸发器；一列是分离器在上的长管薄膜式蒸发器；此两列蒸发器日平衡浆能力共为 150t。另一列是 1992 年建成投产的降膜板式蒸发器，此列蒸发器由芬兰进口，为五效六体蒸发器，设计日平衡浆能力为 300t。蒸发水量为 125t/h，蒸发强度为 $19.9\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，蒸发效率为 $3.85\text{kg}/\text{kg}$ 。

下面主要介绍降膜板式蒸发站的工艺及设备。

1. 工艺流程

降膜板式蒸发站工艺流程如图 7-1 所示。

(1) 黑液流程 多效蒸发的黑液流程一般有 3 种方式，即顺流式、逆流式和混流式，该公司降膜板式蒸发器黑液流程为 IV-V-IV 效出半浓液，III-II-I 效出浓液。其中 IV-V 效是顺流，通过在 IV、V 效黑液顺流闪蒸可使黑液增浓，除 IV-V 效顺流外其余均为逆流。故总体为混流。

进入四效的黑液含量约 18%（直测 $10 \sim 12^\circ\text{Bé}$ ），通过 IV、V 效闪蒸后由五效循环泵送至四效加热室，从四效排放泵送至半浓缩液

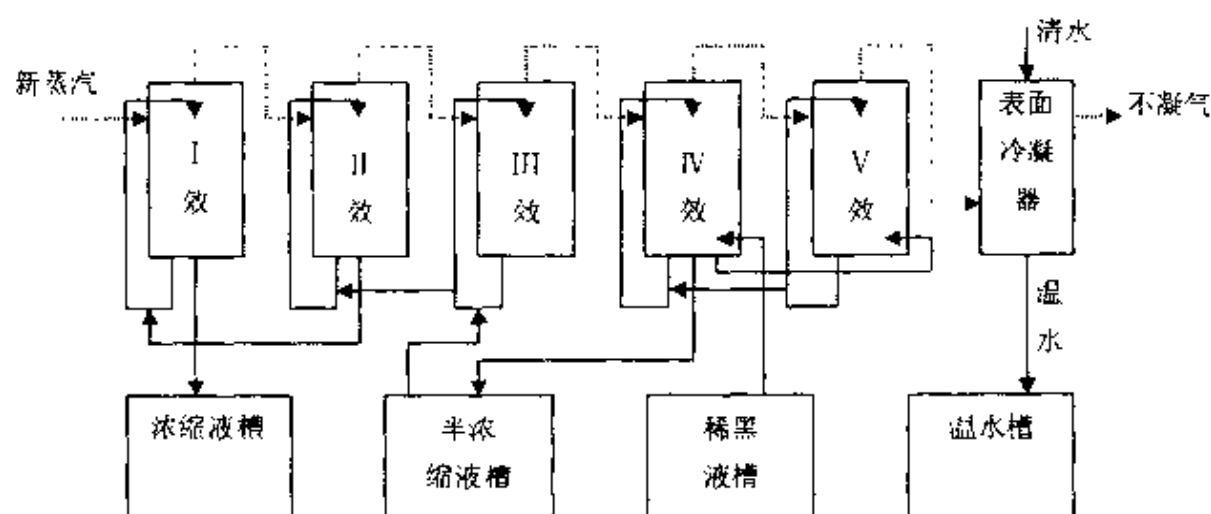


图 7-1 黑液蒸发站工艺流程

——黑液；----- 蒸汽

槽。半浓液含量为 26%（直测 $17 \sim 18^{\circ}\text{Bé}$ ），温度约为 72°C 。在半浓缩液槽中进行皂化分离及除皂后，由半浓缩液泵送至Ⅲ效，从Ⅲ效出来后进入Ⅱ效，从Ⅱ效出来后，由Ⅱ效排放泵送入Ⅰ效。Ⅰ效分为 A、B、C 三室，可以进行互换使用，以保证加热面清洁。出Ⅰ效黑液经闪蒸罐闪蒸后固形物含量为 65%（设计值）；实际生产一般控制在 $30 \sim 33^{\circ}\text{Bé}$ （直测），黑液温度为 110°C （设计值）（实际上比此值略低几度）。

（2）蒸汽流程 蒸发系统不论采用哪种黑液流程，蒸汽流向都与各效的顺序相同。降膜板式蒸发器也如此，新蒸汽送入Ⅰ效汽室，而Ⅰ效液室产生的二次蒸汽进入Ⅱ效汽室，以此类推，最后Ⅴ效液室产生的二次蒸汽进入表面冷凝器冷凝。

蒸发系统的不凝气流程比较简单（图 7-1 中未标出），不凝结气从各效汽室分别引出，经气水分离器，然后进入冷凝系统。蒸发系统增设了不凝结气处理装置，经处理的不凝结气可进入石灰回转窑燃烧，避免了不凝臭气排入大气造成环境污染。

（3）冷凝水流程 图 7-1 未标出。蒸发的新蒸汽冷凝水进入冷凝水槽，然后用泵送锅炉回收利用。

蒸发的一次蒸汽冷凝水分别引出，经闪蒸后一起收集起来，污冷凝水直接排放会污染环境，该装置建有汽提塔，污冷凝水可经汽提处理然后送蒸煮工段洗涤纸浆用，或进入废水处理装置。

2. 蒸发器

蒸发器的结构如图 7-2 所示。

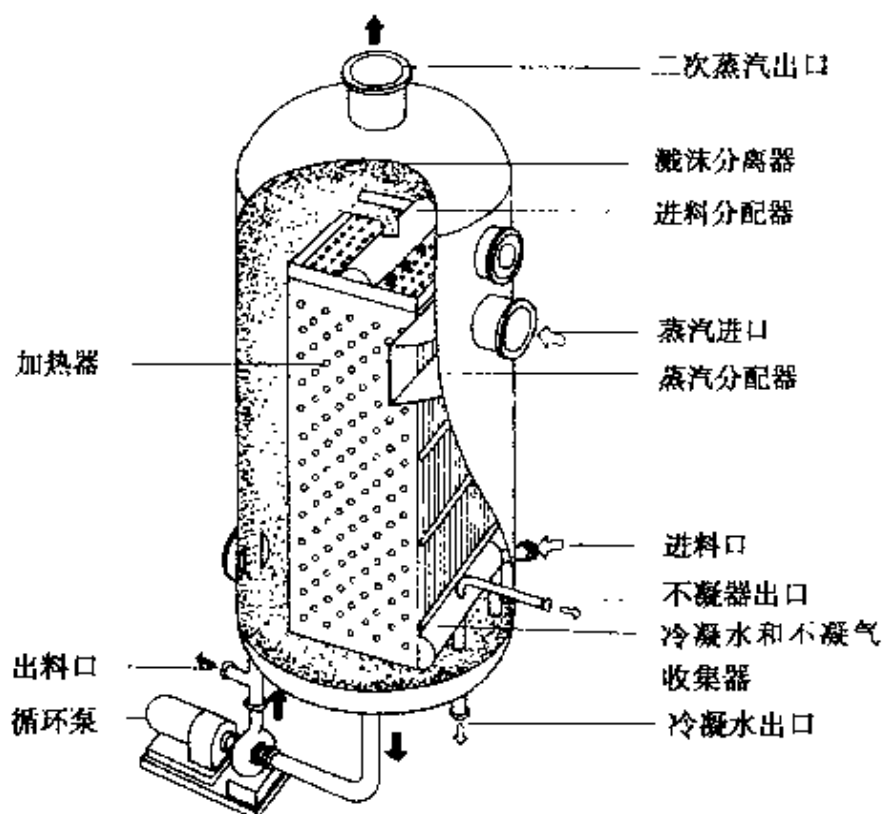


图 7-2 降膜板式蒸发器示意

降膜板式蒸发器的加热单元是板块。黑液在加热单元板块的外面形成降膜。降膜板式蒸发器，由进料循环泵、进料分配器、加热器、蒸汽分配器、冷凝水和不凝气体收集器、蒸发器壳体、溅沫分离器等组成，稀黑液从进料口直接进入蒸发器壳体的下部。进料循环泵把黑液送到加热器顶部的进料分配器中，把黑液均匀分配到加热单元的板面上，受热沸腾蒸发，二次蒸汽立即进入壳体中，并上升通过溅沫分离器，从二次蒸汽出口排出，蒸浓的黑液从加热器板间流到壳体下部，一部分通过出料口排出，一部分与进料黑液混合，再由循环泵送到进料分配器循环蒸发。加热用的蒸汽从进汽口

进入蒸汽分配器，把蒸汽分配到每一片加热单元中去。蒸汽在加热单元内部由上向下流动，并冷凝供热，加热单元的下部与冷凝水和不凝气收集器连接。冷凝水在收集器中汇集在一起，从冷凝水出口排出，收集器汇集的不凝气，从不凝气出口排出。

设备的特征如下：

加热单元（一块板）规格为：1 000mm×7 300mm。

I 效蒸发器规格： $\phi 4\ 600\text{mm} \times 9\ 400\text{mm}$ ，加热面积 2730m^2 ；

II 效蒸发器规格： $\phi 2\ 800\text{mm} \times 9\ 000\text{mm}$ ，加热面积 980m^2 ；

III 效蒸发器规格： $\phi 3\ 000\text{mm} \times 9\ 000\text{mm}$ ，加热面积 890m^2 ；

IV 效蒸发器规格： $\phi 3\ 600\text{mm} \times 9\ 000\text{mm}$ ，加热面积 840m^2 ；

V 效蒸发器规格： $\phi 4\ 300\text{mm} \times 9\ 000\text{mm}$ ，加热面积 840m^2 ；

表面冷凝器规格： $\phi 2\ 800\text{mm} \times 9\ 150\text{mm}$ ，加热面积 530m^2 。

I～V 效加热总面积为 $6\ 280\text{m}^2$ 。

加热单元组合形式如图 7-3 所示。

降膜板式蒸发器的加热器，是由许多片板状加热单元组成。各加热单元之间用定位条使其相互平行，保持一定间距，并防止偏斜。加热单元是用两块不锈钢板把四周边缘焊接起来，中间保持有一定的间距，可以让加热蒸汽、冷凝水和不凝气流通，在整个板面上，布有许多加固焊接点，防止在通入蒸汽后板面发生不均匀膨胀现象。每片加热单元都有进汽口、冷凝水及不凝气排出口。这些口分别与蒸汽分配器、冷凝水及不凝气收集器相联接。

3. 工艺参数及运行效果

新蒸汽压力 $3.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5 \text{Pa}$

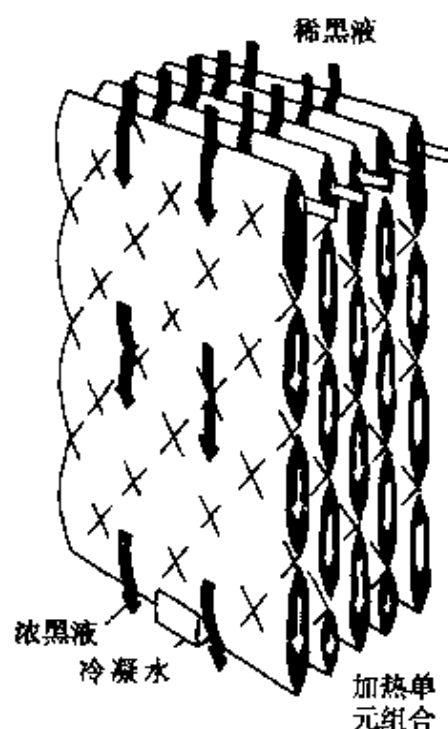


图 7-3 加热单元组合方式示意

真空泵真空度 $>0.08\text{MPa}$

表面冷凝器排水温度 $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$

Ⅱ效二次蒸汽应保持负压状态

进Ⅳ效黑液浓度 直测 $10\sim 12^{\circ}\text{Bé}$

半浓缩液浓度 直测不低于 18°Bé

浓黑液浓度 直测 $30\sim 33^{\circ}\text{Bé}$

1992年以来,便一直用降膜板式蒸发器进行黑液蒸发,最大蒸发水量达 135t/h ,超出设计值 125t/h 。为使蒸发器良好运行,每月对蒸发器进行一次水煮,水煮时间保证在 8h 以上。

降膜板式蒸发站设有汽提塔,通过对污冷凝水的汽提法处理,使污冷凝水中的有机酸、醇、醛类和硫化物等有害物质大部分被除去。蒸发过程中产生的不凝结气体也经处理后送石灰回转窑燃烧。通过上述运行使有害物质排放量大大减少。

4. 黑液蒸发的结垢问题

结垢是黑液蒸发过程中难以回避的问题。蒸发设备的结垢,有传热面壁的汽侧结垢和液侧结垢两种情况。

汽侧结垢是由二次蒸汽中的硫化氢、有机酸和氧气对壁面的腐蚀和氧化产生的。汽侧结垢的主要成分是硫化铁、氧化铁等物质。如果蒸发操作不当,发生跑黑水现象,结垢中也会含有纤维、黑液肥皂和其他杂质成分。汽侧结垢一般发生在多效蒸发器后效中。

液侧结垢的情况比较复杂,各厂之间情况有所不同。有的工厂连续运行很长时间也未发生严重结垢,但有的工厂则投用不久便很快产生结垢,需要经常洗煮。一般来说,出效浓度要求高则结垢较快。

结垢是在传热面壁上粘附了一层固体物质,阻碍传热。这些固体物质是从黑液中来,一般有3种情况:①黑液中含有的悬浮物或胶体物,前者如细小纤维、泥沙、铁锈及其他杂质;后者如黑液肥皂、木素等有机物,在蒸发过程中,粘附在传热面上,形成垢层。②黑液中溶解的无机盐类,在蒸发浓缩过程中浓度到达饱和状态,结晶析出,附着在传热面壁上形成垢层。这些结垢主要是 CaSO_4 、 Na_2SO_4 等盐类。③黏度高的黑液容易粘附在传热面壁上裂解、焦化形成

由蒸发 I 段送来的浓黑液，首先送入圆盘蒸发器（圆盘旋转时，黑液粘附在管子上、当转出黑液液面时与通入的高温烟气接触，黑液吸收热而使水分蒸发，达到增浓的目的。碱尘也被黑液粘附而起到除尘的作用）增浓，然后进入中间槽，中间槽贮存黑液并以液位高低来调整蒸发站送来黑液量。中间槽中黑液经黑液泵送入混合器。在混合器内黑液与补充的芒硝及硝灰（省煤器吹落的硝灰及电除尘回收的碱尘）混合，混合后经黑液泵送至炉前喷入炉内燃烧。

黑液燃烧产生的熔融物质顺溜槽流入溶解槽，被由苛化工段送来的稀白液溶解而成绿液。溶解槽设有消音装置，由消音泵喷出溶液击碎熔融物。另外还设有辅助的汽消音装置。当绿液的浓度（以 Na_2O 计）达到 $95\sim 115\text{g/L}$ 时由送液泵送到苛化工段绿液槽。

黑液燃烧在垫层上部，温度在 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 。烟气经炉膛上升依次通过水冷屏、二级过热器、一级过热器、对流管束、省煤器，再经过圆盘蒸发器然后进入静电除尘器，烟气经除尘后进入引风机排入烟囱。

各点烟气温度：

部位	入口 $^\circ\text{C}$	出口 $^\circ\text{C}$
水冷屏	842	797
一级过热器	797	727
一级过热器	727	576
对流管束	568	430
省煤器	430	270
引风机	<150	

锅炉的汽、水系统流程是：锅炉用水经上水泵首先送至省煤器组（先进一级，再进二级），然后进入上汽包。上汽包中的水沿着对流管束进入下汽包。下汽包的水，一部分进入水冷屏的下联箱，另一部分沿下降管分别进入前后侧水冷壁下联箱，另有一小部分回到上汽包。水经水冷屏、水冷壁管后变成汽水混合物回到上汽包，在上汽包进行汽水分离，水继续循环，饱和蒸汽进入一级过热器然后进入二级过热器，从过热器出口集箱出来的过热汽经主汽管送至汽机发电。为控制过热蒸汽温度，设有减温装置，根据炉型不同，减

温方式也不同。

2. 碱回收炉

碱回收炉结构如图 7-5 所示。

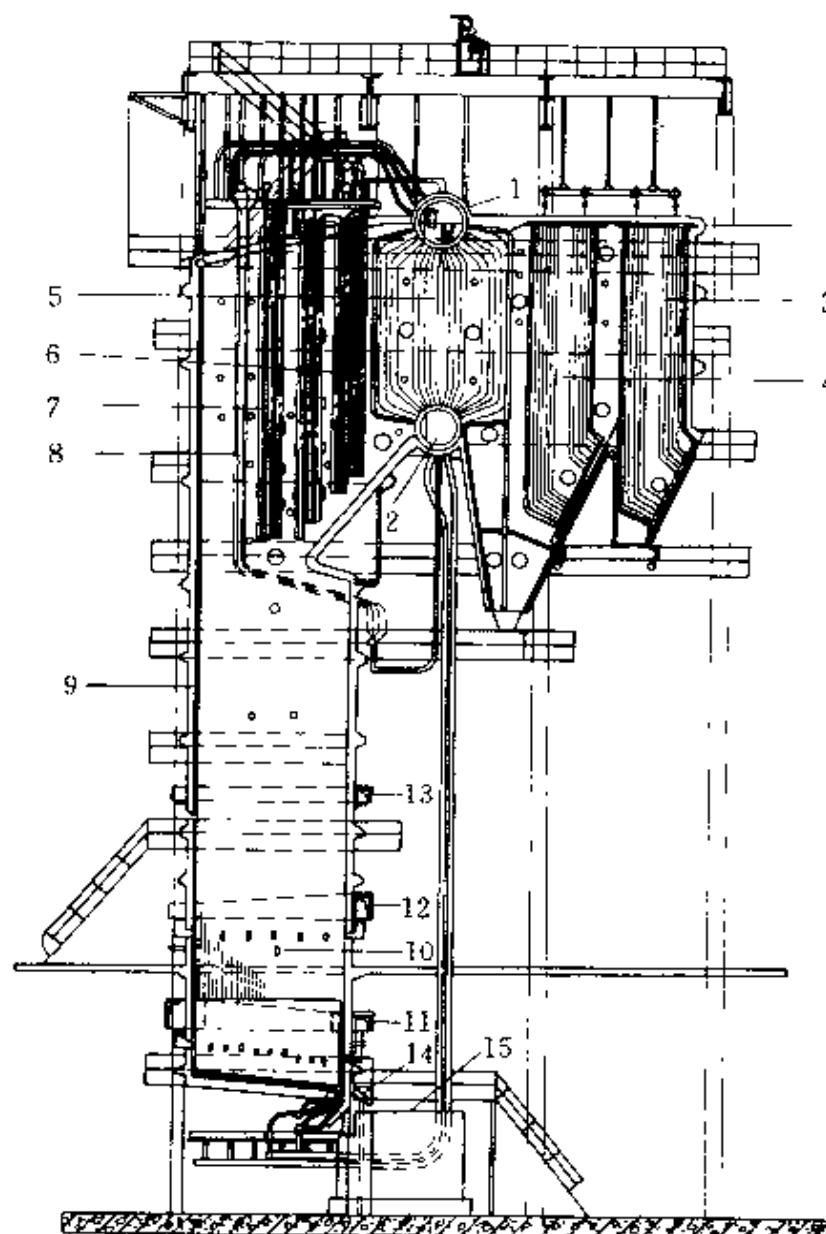


图 7-5 碱回收炉结构示意图

- 1—上汽包；2—下汽包；3—一级省煤器；4—二级省煤器；
5—对流管束；6—一级过热器；7—二级过热器；8—水冷屏
9—水冷壁；10—喷液口；11—一次风箱；12—二次风箱；
13—三次风箱；14—溜槽；15—溶解槽

炉膛 由膜式水冷壁围成。炉膛长 7 360mm，宽 5 040mm。断

面积 37.7m^2 ，炉膛容积 725.8m^3 ，炉底倾斜度 5° 。

水冷壁 材质为 20 号锅炉钢管 ($\phi 60\text{mm} \times 5\text{mm}$)。前后壁各 91 根，左右壁各 64 根。翅片宽 10mm，节距 80mm，热交换面积 685.5m^2 。

水冷屏 材质为 20 号锅炉钢管 ($\phi 60\text{mm} \times 5\text{mm}$)。屏数 22 组，每组 5 根。屏间距 320mm，热交换面积 205.6m^2 。

一级过热器 材质为 20 号锅炉钢管 ($\phi 38\text{mm} \times 3.5\text{mm}$)。共 2 组，每组 11 排，每排 23 根。屏间距 320mm，热交换面积 954.5m^2 。

二级过热器 材质为 12CrMnV ($\phi 42\text{mm} \times 3.5\text{mm}$)。1 组 22 排，每排 16 根。屏间距 320mm，热交换面积 308.7m^2 。

管束 材质为 20 号锅炉钢管 ($\phi 60\text{mm} \times 3\text{mm}$)。横向 37 排，纵向 21 排，合计 777 根。横向节距 205mm，纵向节距 200mm，热交换面积 981m^2 。

表 7-1 黑液燃烧的工艺参数

项 目	200t 炉	300t 炉
给水温度/ $^\circ\text{C}$	130	130
供风温度/ $^\circ\text{C}$	150	130~155
省煤器出口烟温/ $^\circ\text{C}$	250	270
锅炉热效率/%	70.47	66.77
辅助燃料	重油	重油
过热蒸汽产量/ $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	45	68
过热蒸汽温度/ $^\circ\text{C}$	450	450
过热蒸汽压力/MPa	3.82	3.82
黑液用量/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	300	450
黑液浓度/%	60	50~60
喷液压力/MPa	0.137~0.157	0.098~0.125
黑液温度/ $^\circ\text{C}$	110	100~110
供风总量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	56 163	84 245
一次风占比例/%	37	35
二次风占比例/%	44.5	50
三次风占比例/%	18.5	15

省煤器 材质为 20 号锅炉钢管 ($\phi 42\text{mm} \times 5\text{mm}$)。共二组, 每组 55 排, 每排 15 根。翅片宽 40mm, 纵向节距 123mm, 横向节距 134mm, 热交换面积 3541.4m^2 。

上汽包 $\phi 1600\text{mm} \times 10682$, 厚 46mm。

下汽包 $\phi 1392\text{mm} \times 9600$, 厚 46mm。

3. 工艺参数 (表 7-1)

4. 水与熔融物接触爆炸事故的处理

碱回收锅炉比一般蒸汽锅炉更易发生事故, 除了产生一般蒸汽锅炉常见的缺水、满水、汽水共腾和炉管爆裂等事故外, 还会发生特有的水与熔融物接触爆炸事故。水与熔融物爆炸有两种情况, 一是由于炉管的损坏或操作不当, 水或稀黑液进入炉内并接触熔融物; 二是熔融物流量过大或出口被堵, 一旦疏通后, 大量熔融物漏入溶解槽来不及击碎发生爆炸。

(1) 如发生炉膛内进水又不能立即消除进水时, 应立即紧急停炉。具体如下:

- 发出事故警报, 通知无关人员迅速离开现场, 立即报告上级部门。
- 停止加硝, 根据当时情况或停喷黑液或加大喷液, 以造成灭火和降温及敷盖作用。
- 停止鼓风, 根据当时状态加大引风量, 不能停引风。
- 停止锅炉给水, 必要时进行紧急排水。
- 与电站解列, 排汽降压。
- 停下电除尘与其他相关设备, 处理好黑液、重油等系统。

(2) 如溶解槽发生爆炸, 一方面紧急停炉, 另外停溜槽冷却水及开启汽消音装置。

(三) 绿液的苛化

1. 工艺流程

绿液苛化工艺流程如图 7-6 所示。

碱回收炉溶解槽内的绿液用泵连续送往绿液槽, 绿液槽有足够的容积, 以缓冲燃烧和苛化生产上的不平衡。绿液槽内绿液用泵送

入鼓式消化器，同时加入石灰。消化后的乳液用泵送入苛化器，为保证苛化反应完全，用4台苛化器串联。由苛化器出来的乳液流入白液澄清器（共3台），经过澄清分离后，沉集澄清器底部的白泥用膜泵抽出送入辅助苛化器。澄清的白液溢流入白液槽，作为产品用泵送往化学浆车间供蒸煮用。

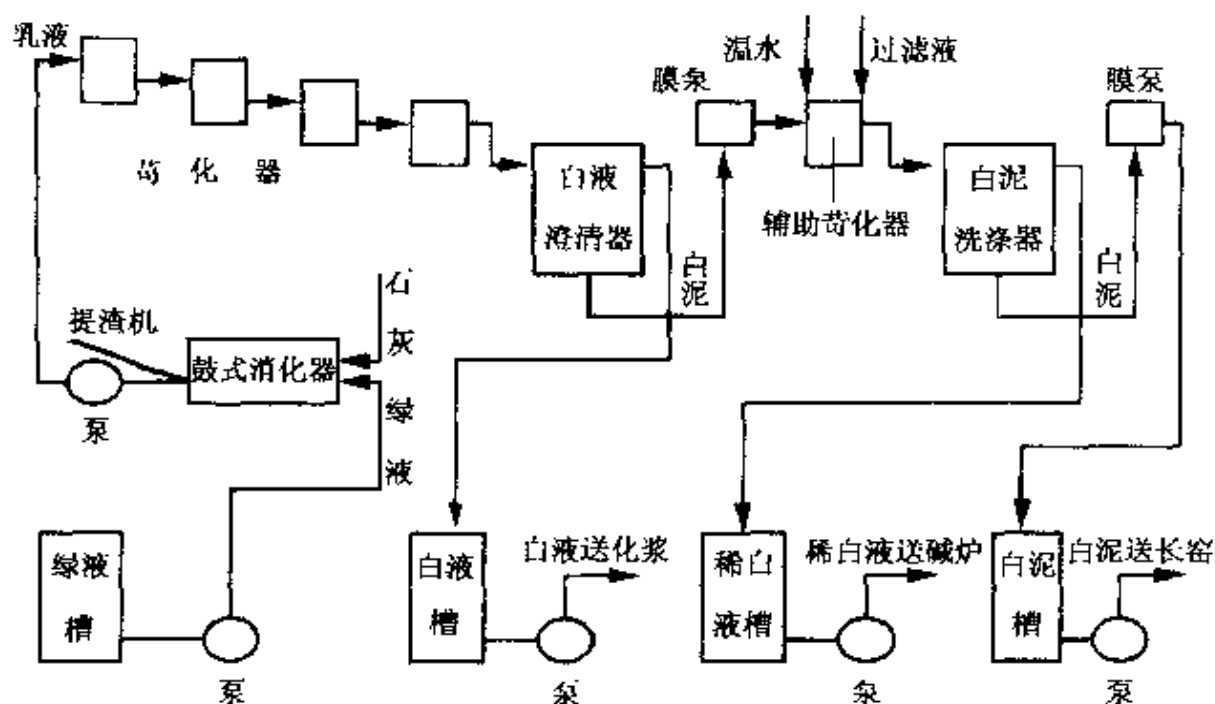


图 7-6 绿液苛化工艺流程

白液澄清器排出的白泥与真空洗渣机洗涤白泥时产生的过滤液或温水在辅助苛化器内均匀混合，使白泥中没有完全反应的少量氧化钙进一步苛化，并将白泥中夹带的残碱尽量洗出。辅助苛化器的稀液流入白泥洗涤器，经过澄清分离后，白泥用膜泵抽出送入白泥槽。澄清后的稀白液溢流进入稀白液槽，然后用泵送往碱炉溶解槽，用于溶解熔融物。

当回收碱量不足以供应蒸煮用时，可加外来烧碱入白液槽。因外来烧碱浓度较高，故一般用稀白液进行调配，这样可以使调配出的白液含有微量硫化碱，不至于将白液槽中白液的硫化碱浓度降低太多。

2. 设备

白液澄清器为单室结构，底部设有耙齿，中心大轴带动缓慢转动。乳液进入分配箱，从进料管进入距底部 800~1 000mm 高度处。

澄清液从溢流口流出，白泥从底部中心被膜泵抽出。白泥洗涤器与白液澄清器的构造相同。

3 台白液澄清器规格均为 $\phi 10\ 000\text{mm} \times 5\ 600\text{mm}$ ，容积为 500m^3 。

3 台白泥洗涤器有 2 台规格为 $\phi 10\ 000\text{mm} \times 6\ 000\text{mm}$ ，容积 470m^3 。另外 1 台规格为 $\phi 8\ 000\text{mm} \times 6000\text{mm}$ ，容积 302m^3 。

4 台苛化器均为单室，内部有蛇形加热管并有搅拌装置。

1 号苛化器：规格 $\phi 3\ 000\text{mm} \times 3\ 850\text{mm}$ ，有效容积 27m^3 。

2 号苛化器：规格 $\phi 3\ 000\text{mm} \times 3\ 750\text{mm}$ ，有效容积 26m^3 。

3 号苛化器：规格 $\phi 3\ 000\text{mm} \times 3\ 550\text{mm}$ ，有效容积 25m^3 。

3 号苛化器：规格 $\phi 3\ 300\text{mm} \times 3\ 350\text{mm}$ ，有效容积 28m^3 。

鼓式消化器：鼓式消化器为卧式，内部焊有翅片板，作用是推动石灰渣向出口流动。

规格： $\phi 1\ 500\text{mm} \times 14\ 000\text{mm}$

转数： 3.5r/min

倾身： 14°

能力： 100t/d

3. 工艺参数

送往化浆的白液活性碱浓度（以 Na_2O 计） $88 \sim 100\text{g/L}$ ，硫化度： $24\% \sim 36\%$ ，澄清度 $\leq 100\text{mg/L}$ 。

过量灰（出苛化器乳液） $\leq 5\%$ ，苛化度（出苛化器乳液） $\geq 84\%$ 。

1 号苛化器内乳液苛化度 $\geq 75\%$ ，1 号苛化器内乳液过量灰 $\leq 10\%$ 。

消化提渣机清出渣子含碱 $\leq 1\%$ 。

澄清器内清液层高度 $\geq 2.5\text{m}$ ，洗涤器内清液层高度 $\geq 3\text{m}$ 。

澄清器抽出的白泥浓度（直测） $\geq 45^\circ\text{Be}$ ，洗涤器内抽出白泥浓度（直测） $\geq 40^\circ\text{Be}$ 。

4. 运行效果

该碱回收车间现在设有绿液澄清系统，所以绿泥在系统内循环，这给白液澄清带来一定困难。苛化系统设备简单，工艺要求低，但

苛化系统均采用全封闭管理，即所有池沟不外排，均打入白泥洗涤器中。所以除工艺过程允许的消化渣子及白泥带出碱外，苛化系统无流失。这不仅杜绝了浪费也极大地保护了环境。

(四) 白泥回收

苛化送来的白泥经两段真空洗渣机洗涤和脱水后，经过皮带输送机送入石灰回转窑，在窑内经干燥、预热最后焙烧使碳酸钙分解成为石灰。

1. 主要设备

石灰回转窑 $\phi 2.8\text{m} \times 74\text{m}$

真空洗渣机 10m^2 ，6 台

2. 工艺参数

再生石灰有效氧化钙 78%~88%

焙烧温度 $950 \sim 1150^\circ\text{C}$

窑中温度 $450 \sim 600^\circ\text{C}$

窑尾温度 $155 \sim 190^\circ\text{C}$

投料时窑尾温度要求 $200 \sim 220^\circ\text{C}$

窑头负压 $9.8 \sim 29.4\text{Pa}$

窑尾负压： $29.4 \sim 88.2\text{Pa}$

引风负压： $<1.08 \times 10^4\text{Pa}$

冷却筒出口料温 $130 \sim 150^\circ\text{C}$

入窑泥饼水分 $\leq 45\%$

入窑泥饼残碱 $0.3\% \sim 0.8\%$

三、综合评价

该纸业股份有限公司碱回收车间自产碱成本在 1300~1600 元之间（每吨活性碱， Na_2O 计）。而外购碱每吨约需 2300 元。黑液中碱的回收其经济效益十分可观，而且避免了黑液对环境的污染，创造了极大的社会效益。

在工艺上，蒸发过程中产生的不凝气没有排空，而是作为燃料在石灰回转窑中燃烧；蒸发时产生的污冷凝水也未直接排放，而是经汽提处理后排放。碱回收炉、石灰回转窑均设有良好的静电除尘

设备，确保了烟气排放达标。这些工艺上的保证极大地降低了碱法制浆黑液处理时对环境的污染。

在设备上，蒸发设备——降膜板式蒸发器；燃烧设备——全封闭膜式水冷壁喷射炉，在国内均处于领先水平，为提高碱回收水平提供了有利的保障。

在这一系统中也有许多不足：一是工艺上未设绿液澄清系统；二是碱回收炉采用直接接触式的圆盘蒸发器，加大了烟气中硫的飞失；三是设备上，苛化系统、白泥洗涤、脱水系统设备均处于落后水平，直接影响了产品质量的稳定及指标的完成。

第二节 草浆黑液碱回收

某厂是以稻草、麦草、芦竹和麻等为造纸原料，采用碱法蒸煮工艺，生产漂白和本色草浆；采用碱性亚硫酸钠法蒸煮工艺，生产漂白麻浆。在制浆过程中产生的黑液，由于其碱性大、色度深、悬浮物多、溶解性有机物含量高的特点，是一个主要污染源。该厂有1套日处理35t黑液的碱回收系统，每年为工厂回收1500~1600t烧碱，造纸废水也得到了有效治理，大大地改善了环境质量，为工厂、为社会创造了可观的经济效益的社会效益。

一、黑液提取工段

1. 工艺流程

该厂提取工段的工艺流程采用逆流洗涤方式，其流程示意图7-7。

2. 工艺条件

(1) 洗后浆残碱：麦草浆 $<0.28\text{g/L}$ ，芦竹浆 $<0.24\text{g/L}$ 。

(2) 提取后黑液：

麦草浆黑液，温度 60C ，浓度 6°Be 。

芦竹浆黑液，温度 60C ，浓度 7°Be 。

混合浆黑液，温度 60C ，浓度 6.5°Be 。

(3) 每蒸球 (40m^3) 浆提取黑液 30m^3 ；每立锅 (50m^3) 浆提取黑液 15m^3 。

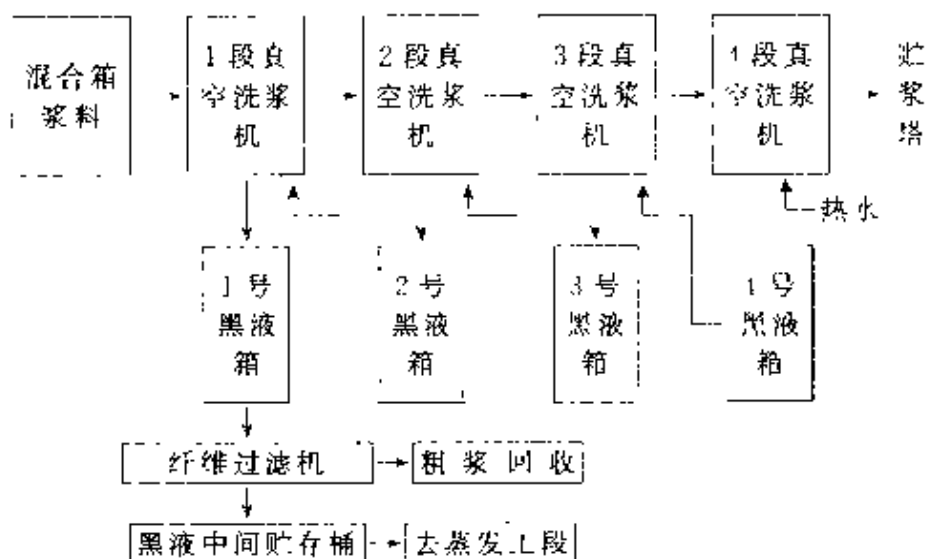


图 7-7 黑液提取工艺流程

3. 主要设备特征

- (1) $\phi 1\,000\text{mm} \times 2\,000\text{mm}$ 混合箱两只；
- (2) 真空洗浆机组两列，每列由 10m^2 真空洗浆机 4 台串联洗浆；
- (3) 100m^3 贮浆塔两座；
- (4) 5m^2 真空纤维过滤机 1 台；
- (5) 60m^3 中间黑液存桶 4 只；
- (6) 75m^3 黑液桶 4 只。

4. 操作注意事项

提取工段必须做到既要保证浆的质量，又要保持黑液规定的浓度和温度，力求在这两者之间保持统一，既保证浆料洗涤干净，又使黑液质量达到要求。具体做法如下。

(1) 4 只中间黑液桶，在正常开车后，黑液的贮存应以静压指示为准。静压指示分别应为 1 号黑液桶 0.025MPa ，2 号黑液桶、3 号黑液桶、4 号黑液桶各为 0.02MPa 。

(2) 对 4 台真空洗浆机的各段喷淋，必须做到均衡，以提高洗浆质量。

(3) 在蒸煮时，应尽量避免浆料闷球，闷锅现象。

(4) 对真空洗浆机在不破坏真空度的前提下，尽量做到低浆位、

慢车速、高浓度开车。

(5) 为了保证提取黑液的过滤质量,纤维过滤机的真空度宜保持在 $0.015 \sim 0.020\text{MPa}$ 之间,过滤网目宜为 $90 \sim 100$ 目。

(6) 黑液桶中黑液往蒸发 I 段输送前,必须取样测定其浓度和温度,符合质量者,方可送;不符合者,则应改进操作。

5. 对黑液进入洗浆机真空系统的处理

该厂利用真空洗浆机进行洗浆和黑液提取曾碰到的一个主要难题是黑液进入真空系统,其进入路线是:黑液→汽液分离箱→高位冷凝器→收集器→真空泵→引水排入地沟。

黑液进入真空系统,给正常生产带来严重影响,首先是造成黑液流失,黑液浓度降低,同时大量黑液排放池沟,造成环境污染;其次会使真空泵严重结垢,甚至造成真空泵无法正常运转,真空度大大下降,其结果是洗后浆残碱大量上升,严重影响纸浆质量。为了解决这个问题,通过长期的观察与分析,找到了造成黑液进入真空系统的主要原因有:一是汽液分离箱结构不合理,分离箱内黑液进入黑液桶速度太慢;二是操作方面原因。为此主要采取了以下几条措施,收到了效果。

(1) 改进汽液分离箱内部结构,加大黑液进入黑液桶流速,有效地解决了黑液倒回问题。

(2) 真空洗浆机作业时采用低浆位运行的方法,即要求洗鼓的 $1/3$ 浸在浆料中。

(3) 洗鼓转速不能太快,特别是一段、四段洗鼓转速要求严格控制在工艺要求范围内。

(4) 针对不同浆料,由于其滤水性不同,应严格按工艺要求控制洗涤水用量,并采用不同的进浆浓度。

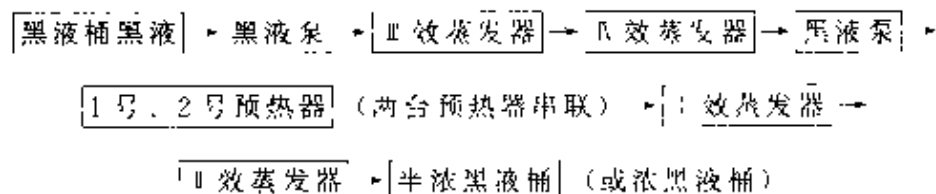
上述措施实施后,黑液进入真空系统的问题得到了较好的解决,并且真空泵的结垢周期大为延长,减少了真空泵的检修工作量。

二、黑液蒸发工段

该厂采用四效长管升膜蒸发器进行黑液蒸发,经过长期运行,目前蒸发器仍保养较好,内部管壁腐蚀较小,其蒸发强度仍能维持在

10~12kg/(m²·h)之间,为蒸发系统的正常运行创造了较好的条件。

1. 工艺流程



其蒸汽流程、冷凝水流程、不凝结气体流程均与同类草浆碱回收蒸发工段相类似。

2. 工艺条件

I效蒸发器汽室压力 0.08MPa, 温度 115℃;

II效蒸发器汽室负压 0.015MPa, 温度 95℃;

III效蒸发器汽室负压 0.05MPa, 温度 81℃;

IV效蒸发器汽室负压 0.065MPa, 温度 70℃;

高位冷凝器水温 45℃;

最终出浓黑液浓度 22°Bé, 温度 95℃;

蒸发系统蒸发强度约为 10~12kg/(m²·h)。

3. 主要设备

该厂目前有两套蒸发系统,其中第一套系统的主要设备有:180m² 4组长管蒸发器1套;30m²预热器2只;φ1000mm/φ1400mm×6070mm高位冷凝器1只;黑液贮槽4座。

第二套系统的主要设备有:250m² 4组长管蒸发器1套;30m²预热器3只;φ1000mm/φ1400mm×6072mm高位冷凝器1只;黑液贮槽4座。

1. 目前蒸发工段运行中所碰到的问题与对策

由于一些客观条件的变化,蒸发工段在目前运行中碰到了一系列新问题,归纳起来有以下几点。

(1) 为了降低制浆成本,蒸煮用碱由以前的18%降到目前的12%以下,造成黑液中游离碱减少。

(2) 麦草等原料中的泥沙含量比以前有一定增加,使黑液质量

变差,蒸发器容易结垢。

(3) 原料结构变化,影响黑液质量,芦苇等原料减少,麦草等原料增加,其比例由以前的 3:7 降为 1:9。

(4) 由于冷却水含泥量高,容易使高位冷凝器孔板网眼堵塞,造成蒸发系统二次蒸汽冷凝效果不理想,影响真空度。

上述新问题的出现,进一步增加了草浆黑液的蒸发难度,而且这些问题今后可能长期存在。为了缓解这些因素对黑液蒸发所造成的困难,经过探索,主要采取了如下措施:

(1) 为了减少黑液中沉淀物进入蒸发系统的可能,将稀黑液槽的出口抬高,使底部淤积物尽可能少地进入蒸发器内。同时定期利用洗效污热水对半浓缩黑液槽底部进行彻底冲洗,清除槽内沉淀物。

(2) 对高位冷凝器进行经常性拆检,清洗和调换堵塞之孔网板,确保蒸发系统真空度达到工艺要求。

(3) 为了克服黑液黏度高而产生的流体阻力,把末效泵至预热器的黑液管线由原来的 $\phi 50$ 调换成的 $\phi 65$,以增加进 I 效蒸发器的黑液流量,改善黑液的沸腾条件。

(4) 针对草浆黑液黏度高,易使蒸发器结垢等特征,采用“低汽压、大流量”为特点的操作方法,即 I 效新蒸汽压力为 0.08MPa,最多不超过 0.1MPa,加大黑液进效流量,达到既延缓管垢生成,又保持一定传热量的效果。

(5) 针对现行黑液流程中的不足之处,即从未效出来的“低温、高黏度”黑液进入全系统汽室温度最高的 I 号蒸发器,易使 I 效结垢的特点,把原位于 II 效蒸发器前的 I 号预热器改接到 II 号预热器处,使 I、II 号预热器串联运行(见工艺流程示意图),并把预热器的操作汽压从原 0.05MPa 提高到 0.15~0.18MPa,使得进 I 效蒸发器的黑液温度比以前提高 20~25℃,对延缓 I、II 效蒸发器的管垢生成起了一定的作用。

(6) 为了提高蒸发器的蒸发效率,该厂采用了多种方法对蒸发器进行除垢。定期进行水洗并增加水洗后浸泡时间;采用高压泵进行高压(25~30MPa)水量冲洗,洗后效果较好,既较彻底地清除

了管垢，又对管壁不造成损伤，但在操作时需注意安全；必要时进行酸洗，其周期在 1 年以上；如遇浓黑液供应较为紧张时，还采用隔离 1 效进行水洗，后三效继续运行，维持碱回收的正常生产。此方法对浓黑液供应紧张，蒸发器结垢较严重，若停车除垢会造成全系统停产的情况下，特别具有意义。

(7) 鉴于碱回收操作因素的相关性，开发了计算机优化控制系统，对蒸发、燃烧的运行进行计算机自动控制，它可以提高蒸发效率，降低能源消耗，延长设备使用寿命，改善生产环境，减轻工人劳动强度。目前，软件系统运转较好。

三、燃烧工段

该厂燃烧工段自 1977 开车以来，已经历了 1983 年水冷夹套熔炉改为风冷夹套熔炉，1992 年进行余热锅炉大修两项较大规模的技术改造，1984 年又建成了与之配套的电除尘系统，彻底消除了碱回收的烟气污染。1997 年又对电除尘系统进行大修，目前碱炉和电除尘这两项工程运行情况良好。

1. 工艺流程

燃烧工段工艺流程如图 7-8 所示。

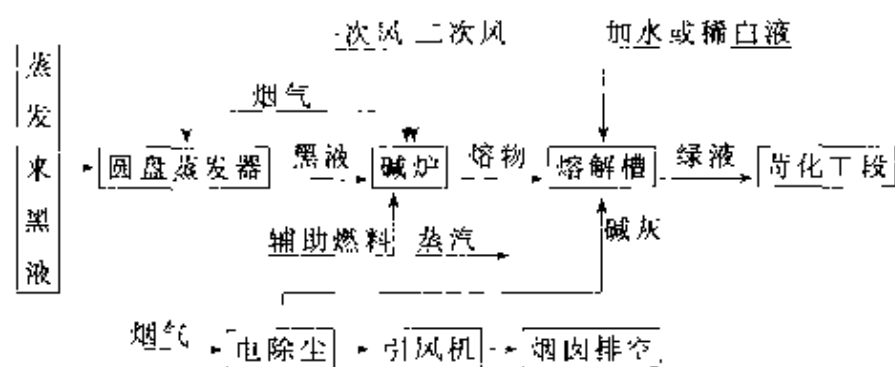


图 7-8 燃烧工段工艺流程

2. 工艺条件

炉膛负压 20Pa

引风机负压 2 500Pa

一次风风压 800Pa，温度 260℃

二次风风压 600Pa, 温度 200℃
 炉膛上部温度 550℃
 省煤器前温度 350℃
 省煤器后温度 290℃
 圆盘蒸发器出口温度 150℃
 引风机处烟气温度 110℃
 进炉黑液浓度为 25°Bé 温度为 95℃

3. 主要设备

SZ-1520 碱回收喷射炉 1 台, 附熔炉 2 台;
 $\phi 1100\text{mm} \times 3600\text{mm}$ 离子交换器 2 台;
 15t/h 除氧器 1 台;
 $\phi 2700\text{mm} \times 2700\text{mm}$ 溶解槽 1 台;
 GL2 15-48 空气加热器 1 组;
 辅助燃油系统 1 套;
 Y9-35-1 离心式风机 1 台;
 80m² 圆盘蒸发器 1 台;
 ZHF21 静电除尘器 1 套。

4. 燃烧工段操作运行经验

对于碱回收系统来说, 燃烧工段是一个比较关键的工段, 它既有一般产汽锅炉的通性, 又有碱回收炉的特性。经过多年来的实践, 积累了以下几点经验。

(1) 由于草浆黑液具有黏度高、燃烧性能差等特点, 进炉黑液浓度不宜过高, 一般应控制在 25°Bé (95℃) 左右为宜。否则对黑液雾化和黑液结焦都有不良影响。进炉黑液应用蒸汽夹套加热, 以利于提高黑液温度, 降低黑液黏度, 喷出的黑液有利于干燥雾化。

(2) 黑液燃烧时常出现死垫层和风管被堵等现象。消除这种现象的最好办法是要求操作人员勤观察, 随时调节操作条件。但一旦出现时, 通常采用的方法是补充辅助燃料, 如向炉内投入木柴, 加大喷油量等并及时捅开风管, 减少风量, 尽量使黑液雾化良好, 改善燃烧状况, 促使炉温提高。

(3) 为了延长碱炉运行周期, 应着重做好以下几项工作: ①控制好燃烧工艺条件, 尽量减少烟气中的含灰量, 并掌握好各部分的温度, 特别是炉膛上部挡火墙处温度, 防止此处高温结焦; ②加强吹灰、捅灰、放灰工作。一般每天间隔 8h 进行一次全面细致的手动吹灰, 在挡火墙处还需用人工清焦, 保持烟气畅通。通过上述两项措施, 现在碱炉运行周期可达 1.5 月。

(4) 当熔炉出口处被堵, 需用钢钎疏通出口处, 此时操作需十分谨慎, 应保证好相关的生产环节不受影响。若炉内有大量熔物, 应采取停喷黑液, 减少燃油量, 加大蒸汽消音量等措施; 若打通熔炉出口后, 有大量熔物流出, 此时钢钎不要立即拔出, 以减少熔物流量, 避免大流量熔物流入溶解槽而发生爆炸现象, 待大量熔物流出后, 再缓慢取出钢钎。

(5) 注重安全生产, 始终是燃烧工段的一个重要课题。在认真做好一般安全工作的同时, 还应做好几项工作: ①每年对锅炉进行一次测厚或探伤; ②绝对禁止不用雾化器向炉内喷油; ③油枪点火时如未点燃, 必须停止向炉内喷油, 应重新按规程进行点火, 以防大量可燃物堆积, 产生爆炸危险。

5. 电除尘系统

该厂的电除尘系统基本上与燃烧工段同步开车, 运行情况较好。据以前测试除尘效率达到 90%, 开车初期除尘效率曾达到 98% 以上, 经过多年来的运行表明, 这套电除尘系统的电气设备基本过关。

四、连续苛化工段

该厂于 1981 年建成连续苛化工序。有关连续苛化的生产情况介绍如下。

1. 工艺流程

连续苛化工艺流程如图 7-9 所示。

2. 工艺条件

绿液总碱	85g/L	白泥残碱	<1%
苛化温度	100℃	苛化度	>90%
过量灰	<15%	白液浓度	>60g/L

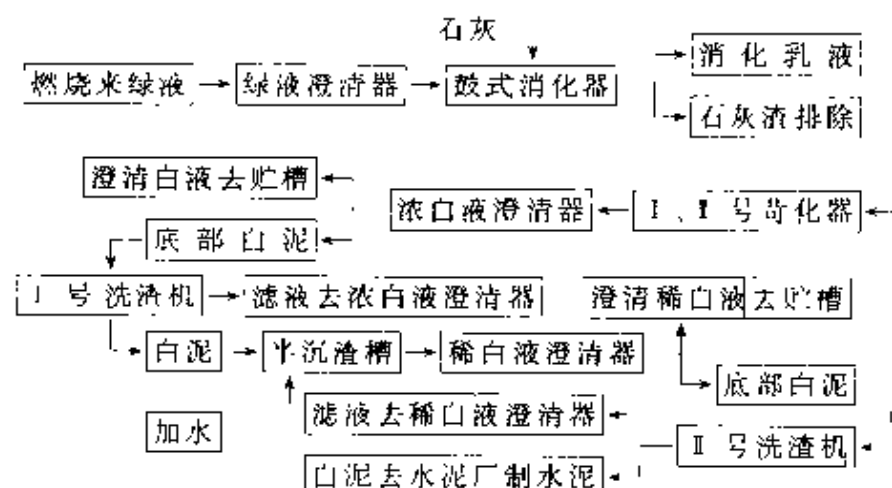


图 7-9 连续苛化工艺流程

3. 主要设备

$\phi 6\,000\text{mm} \times 6\,000\text{mm}$ 单室稀白液澄清器 1 台；

$\phi 6\,000\text{mm} \times 6\,000\text{mm}$ 单室浓白液澄清器 1 台；

$\phi 6\,000\text{mm} \times 6\,000\text{mm}$ 单室绿液澄清器 1 台；

10m^3 苛化器 2 台；

5m^2 真空洗渣机 2 台；

10m^3 半沉渣洗涤槽 2 台；

石灰消化器 1 台；

$400\text{mm} \times 250\text{mm}$ 鄂式破碎机 1 台。

4. 操作工艺

连续苛化由于其工艺条件的控制比间断苛化要困难些，现已积累了一些初步经验。

(1) 对鼓式消化器转速要保持在一个较合理的水平，因为若鼓式消化器转速太快，会使较大块状石灰来不及消化而随石灰渣排出，造成石灰浪费。为此减慢鼓式消化器转速，延长石灰在转鼓中的消化时间，使石灰比较彻底进行了消化。

(2) 要求用好质量的石灰。石灰进厂后不宜久放，应及时粉碎后进石灰料仓，否则石灰吸潮后风化，不但影响苛化度，而且对增加过量灰及白液澄清均有不良影响。

(3) 要保持有足够的苛化时间。该厂目前用两台苛化器串联后进行苛化, 由于苛化时间受到限制, 使苛化度有所下降, 后为了增加苛化度, 采用适当增加灰的办法, 也仅是权宜之计, 该厂正在考虑增加一台苛化器的方案, 来增加苛化时间, 以提高苛化度。

(4) 要严格控制真空洗渣机的白泥上网厚度, 这对于降低白泥残碱有较大好处。白泥作为一种制造水泥的原料, 其本身对残碱有严格要求, 该厂对白泥在洗渣机网上的厚度一般控制在 $1 \sim 1.5\text{cm}$ 左右, 用热水喷淋洗涤, 白泥残碱可控制在 0.5% 左右。

第三节 生物接触氧化法处理中段废水

一、工程概况

某纸业股份有限公司始建于 1940 年, 现在已经发展成为全国大型制浆造纸综合企业, 主要以落叶松、杨木、桦木为原料, 采用硫酸盐法、CTMP、GP、APMP 法制浆, 生产新闻纸、文化纸、纸袋纸等机制纸产品, 年总产量约为 18 万 t。

1985 年投资 335 万元, 建成了设计规模为 $1\text{万 m}^3/\text{d}$ 的生物接触氧化法处理洗、选、漂废水中间试验工程。1987 年通过了部级鉴定。1991 年设计规模 $5\text{万 m}^3/\text{d}$ 的二期扩建工程竣工, 1994 年该工程通过验收。

该装置进水水质 $\text{COD} \leq 800\text{mg/L}$;
 $\text{BOD}_5 \leq 400\text{mg/L}$;
 $\rho(\text{SS}) \leq 200\text{mg/L}$;
 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 。

出水水质 $\text{COD} \leq 350\text{mg/L}$;
 $\text{BOD}_5 \leq 150\text{mg/L}$;
 $\rho(\text{SS}) \leq 200\text{mg/L}$;
 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 。

二、处理工艺

1. 工艺方法选择

生物接触氧化法处理废水是让废水与附着在填料上的微生物膜

充分接触，利用微生物的生物代谢作用使废水中的有机物、氮、磷等污染物质实现分解和转化，从而使废水得到净化的过程。粘附于填料上的生物膜通常由厚 $0.1\sim 2.0\text{mm}$ 的黏膜层和厌气层、好气层组成。当废水与覆盖有生物膜的填料接触时，由于生物黏膜的吸附和渗透作用，废水中的有机物、氮、磷等物质进入生物膜内。低分子量的有机物通常在尚未到达黏膜层即已被生物膜外围的界面层中的附着微生物所完全分解。分子量较大的有机物、芳香族有机物和少数具有一定生物毒性的污染物一般附着在黏膜层上，与黏膜层中的微生物充分接触，被微生物所分泌的细胞酶分解为较小分子，然后才能进入细胞内，进一步降解和被利用。黏膜层厚度通常在 $0.1\sim 2.0\text{mm}$ 之间，当厚度超过 2.0mm 时，会严重影响物质转移，黏膜层便失去了在填料表面的黏着力而脱落，这个现象称为脱膜。它直接受废水成分、水力负荷以及搅拌（水力剪切）强度控制。脱膜之后的填料表面将重新生长出新鲜的生物膜。

生物接触氧化法处理废水通常在所需 BOD_5 去除率为 60% 左右时较为经济，在废水流量较小、有机负荷较低时更为如此。与活性污泥法相比，该法通常具有运行简便、抗冲击能力强的优点。随着填料等工艺材料的不断改良和革新，这种方法将更广泛地应用在制浆造纸废水的处理中。

采用生物膜法处理造纸中段废水， BOD_5 去除率一般可达 70% 以上， COD 去除率仅为 30% 左右，其出水水质仍难达到国家排放标准。

中段废水中 COD 的主要成分是溶解于水中的木质素，一般在 $800\sim 1400\text{mg/L}$ ，其 $\text{BOD}_5/\text{COD}=0.30$ 左右，为较难生化降解的废水。

利用本公司一期工程进行生产性试验，在氧化池出水口处投加工业硫酸铝和聚铁两种混凝剂，在二沉池中混凝沉降后，二沉池出水 COD 含量明显降低。当进水 $\text{COD}=800\sim 1000\text{mg/L}$ 时，出水 $\text{COD}=280\sim 350\text{mg/L}$ ， COD 去除率达到 65%~70%，处理后水质达到国家排放标准。所以，本工程设计中，采用了生物接触氧化+

化学絮凝组合处理工艺。

2. 工艺流程

工艺流程如图 7-10 所示。

如图 7-10 所示, 废水首先进入沉砂池, 沉降除去密度较大的杂质, 再经格栅截留大块悬浮物与漂浮物后, 由污水泵提升, 经配水后送入两个初次沉淀池, 沉降除去粗纤维及大部分可沉物后, 流入生物接触氧化池。在氧化池内废水与生长于软性填料上的微生物接触; 向池内鼓风供氧, 投加营养盐, 废水中有机物被微生物氧化分解。接触氧化池出口管道上投加絮凝剂, 废水与絮凝剂经管道混合器进入二沉池, 出水排入接纳水体。

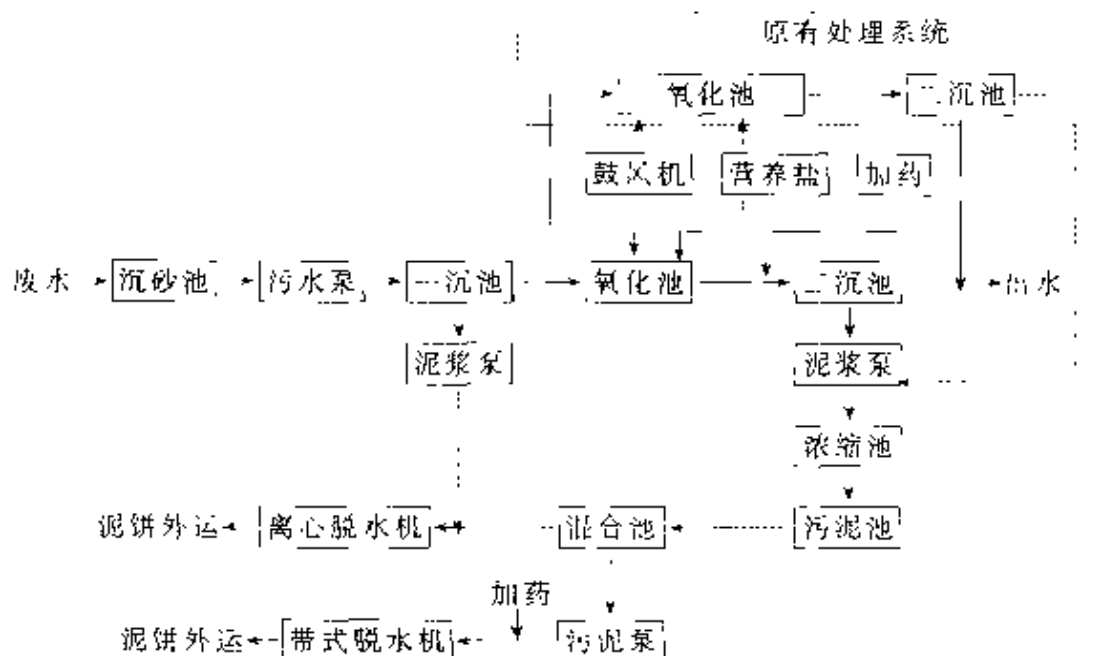


图 7-10 生物接触氧化法处理中段废水流程

初沉池产生的污泥, 由泥浆泵送入污泥脱水间, 脱水; 二沉池污泥由泥浆泵送入污泥浓缩池。浓缩后的污泥由浓缩泵房内的泥浆泵送入脱水间, 脱水; 脱水后的污泥送该公司林场作林业肥料。

3. 主要工艺条件

氧化池水气比 $1:10 \sim 1:30$

供风 出口压力 $>0.167\text{MPa}$ (绝对压力)

絮凝剂投加浓度 $\text{Al}_2(\text{SO})_3$ 为 500mg/L , 聚合铁为 150mg/L ;

二沉池排泥浓度 $>0.5\%$;

污泥浓缩池排泥浓度 1%~3%;

离心分离机处理能力 5~11m³/h;

出泥含水率 65%~75%;

带式压滤机悬浮液处理能力 6~8m³/h;

出泥含水率 65%~85%。

1. 主要设备与构筑物

污水泵 12pWL-12 型, 流量 900m³/h, 扬程 12m, 配用电机功率 55kW, 转速 742r/min, 共 5 台;

鼓风机 C250-1.7 型, 流量 250m³/h, 出口压力 0.167MPa (绝), 配用电机功率 440kW, 转速 2 970r/min, 共 4 台;

带式压滤机 DY-2000 型, 带宽 2000mm, 配用电机功率 2.2kW, 共 5 台;

离心分离机 WLS 350 型, 配用电机功率 9/11kW, 转速 1460/2920r/min, 共 4 台;

初沉池 2 座;

氧化池 76.60m×11.90m, 3 座;

二沉池 $\phi 37.40\text{m} \times 5.06\text{m}$, 2 座;

浓缩池 $\phi 16.40\text{m} \times 5.75\text{m}$, 2 座;

鼓风机房 47.00m×13.50m, 1 栋;

污泥脱水间 48.75m×13.00m, 1 栋。

三、运行综合评价

(1) 该工程建成运转 10 年来, 运行稳定, 日常维护和运转费用较低, 单位运行成本最低约为 0.46 元/t。污泥脱水系统过调整后, 泥饼含水度可达 78%, 排水水质可以达到设计要求。

(2) 与活性污泥法比较, 生物接触氧化法不需要污泥回流过程, 增加了软性填料, 减小了曝气池 (氧化池) 容积, 建设投资与活性污泥法基本持平, 而运行成本, 尤其是在电耗和维护成本方面, 该法优于活性污泥法。

(3) 该法的处理效率不如活性污泥法高。运行中短时间内 BOD₅ 去除率有时可达 80% 以上, 长期平均 BOD₅ 去除在 60%~65% 之

间。受进水冲击影响较小,冲击后恢复较快。冲击影响最大的因素是 pH 值波动,一般日常波动在 2 个 pH 值单位,不会造成显著影响,最高可耐受 pH 值范围为 5~10。

(4) 生物接触氧化法的剩余污泥发生量明显低于活性污泥法。但在实际运行中如发生严重的冲击负荷,会造成生物膜大规模脱落,也会使污泥剧增。但该法的剩余污泥相对活性污泥法剩余污泥来说,比较容易脱水。

(5) 制约生物接触氧化法 BOD₅ 去除率的主要因素是 F/M,只有在较低的 F/M 之下才能取得较高的 BOD₅ 去除率。对于制浆造纸洗、选、漂废水, BOD₅ 容积负荷应控制在 2.0kg/(m³·d) 以下。

(6) 生物接触氧化法最常见的故障是填料结球。其主要原因有填料选择不合理、填料空隙过于细密、曝气强度太低、有机负荷太高等。必须采取针对性措施解决。

总之,生物接触氧化法作为一种成熟的废水处理工艺,在一些特定的场合具有很大的优越性,尤其在低负荷、冲击频繁的废水处理工程中,具有广阔的发展前景。随着企业排污负荷的逐步降低,填料、曝气、检测控制装置的不断完善,这种工艺将更多地应用到工业废水处理和给水预处理过程之中。

第四节 Carrousel 氧化沟处理麦草浆中段废水

一、工程概况

某纸业集团有限公司,碱法麦草浆中段废水量为 5 万 m³/d,采用以 Carrousel 氧化沟为主体的二级生物处理法,1997 年 7 月完成了装置工程建设,一年多的连续运行表明,处理后水质完全符合国家《造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544-92)中制浆造纸非木浆漂白“二级”标准,通过了竣工“达标”验收。成为目前我国麦草浆生产企业中废水治理规模最大、操作方便、运行费用低、处理效果好的废水处理装置之一。详见表 7-2 给出的典型监测数据。

该装置主要设计参数:

废水水质 COD=1 800mg/L, BOD₅=600mg/L, $\rho(\text{SS})=$

2 200mg/L, pH=8~9, 废水水量 $Q=5$ 万 m^3/d 。

设计出水水质 $COD \leq 450mg/L$, $BOD_5 \leq 200mg/L$, pH=6~9。(符合 GB 3544-92 非木浆漂白“二级”标准)。

表 7-2 中段水处理监测结果表 (平均值) 单位: mg/L

序号	监测点	污染因子				备注
		pH 值	COD	$\rho(SS)$	BOD_5	
1	进水水质(斜筛后)	8.22	2298	1609	-	处理废水量 44 000 m^3/d
2	一沉后	7.33	1427	584	377	
3	总排口	8.05	192	25	51.4	
4	去除率	—	91.6%	98.4%	—	
5	标准值	6~9	450	250	200	
						GB 3544-92

二、处理工艺

1. 处理工艺流程

其工艺流程如图 7-11 所示。

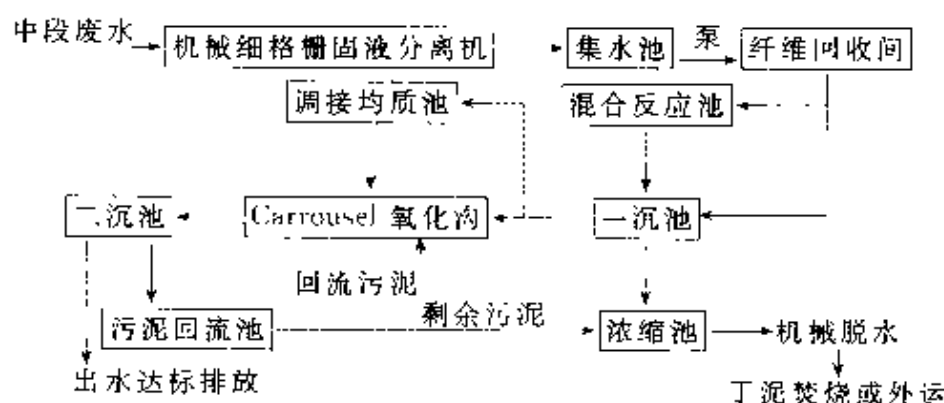


图 7-11 中段水处理工艺流程示意图

2. 工艺流程说明

中段废水由厂区排水沟汇合流入废水处理场,经过机械细格栅,去除较大悬浮物后进入集水池。由污水泵一次提升至高位斜筛,去除细小短纤维回收废纸浆后,出水自流入初次沉淀池,去除大部分 SS 后,进入 Carrousel 氧化沟,由低速倒伞充氧曝气机曝气供氧,在好氧微生物作用下进行生物氧化代谢,降解废水中可溶性有机物,混合液进入二沉池实现泥水分离,澄清水“达标”排放厂外,底流污泥大部分回流,少量剩余污泥进入浓缩池。自然重力浓缩后,连同初沉池污泥一起进入污泥脱水机进行机械脱水,泥饼送锅炉焚烧或

厂外处置，滤液回流再行处理，不产生“二次污染”。

三、主要构筑物及设备简介

1. 辐流式初沉池

辐流式初沉池 1 座，直径为 50m，引进美国 EIMCO 公司 $\phi 50\text{m}$ 中心驱动刮泥机 1 套，池体采用预应力钢筋混凝土结构。

2. Carrousel 氧化沟

Carrousel 氧化沟两座，每座 $L \times W \times H = 110\text{m} \times 60\text{m} \times 4.5\text{m}$ ，有效水深 4.20m，配套 4 台（套）110kW 倒伞型表面曝气机，引进马来西亚 WWE (M) BHD 工程公司产品，充氧量 $2.10\text{kgO}_2/(\text{kW} \cdot \text{h})$ ， $v_{\text{转}} \geq 0.3\text{m/s}$ 。

3. 辐流式二沉池

辐流式二沉池 2 座， $D = 48\text{m}$ ， $H = 4.0$ ，采用国产 $\Phi 48\text{m}$ 周边传动刮（吸）泥机，池体采用预应力钢筋混凝土结构。

4. 污泥浓缩池

污泥浓缩池 2 座， $D = 18\text{m}$ ， $H = 4.8\text{m}$ ，采用国产 $\Phi 18\text{m}$ 悬挂式中心传动浓缩机，池体为钢筋混凝土结构。

5. 综合机房

综合机房（主要为污泥脱水机房）1 座， $L \times B = 42\text{m} \times 15\text{m}$ ，单层砖混结构，引进德国汉斯·琥珀（HUBER）公司 3 台（套）RO₃ 型全自动控制螺旋压榨泥水分离机。

6. 综合楼

综合楼 1 座， $L \times B = 24\text{m} \times 12\text{m}$ ，2 层砖混结构，内设办公室、化验分析室、配电室、仪表控制室等。本工程整个系统采用 PLC 计算机集中控制，流量、液位、设备运行状态等均在中央控制室模拟屏上显示，并与上位机通讯，将数据送至上位机，保证了技术的可靠性。

四、调试运行情况及处理效果

该工程于 1999 年 6 月底开始进行设备调试，并进行活性污泥菌种培养。主要以粪便水经闷曝培养活性污泥，同时投放同类造纸厂中段水处理部分活性污泥作为菌种，以缩短培养时间。约两周后，经微生物相镜检，污泥内已含有大量菌胶团和纤毛类原生动物，如钟

虫、等枝虫、盖纤虫等，同时污泥具有良好的凝聚、沉降性能，说明活性污泥已趋成熟。此后，在进水中逐渐增加中段废水的比例，进行活性污泥驯化。驯化初期，由于氧化沟中微生物对中段废水的适应性尚不强，混合液污泥浓度（MLSS）较低，同时由于进水污染物浓度过高（ $\text{COD}=2\,000\sim3\,000\text{mg/L}$ ），致使氧化沟内泡沫极多甚至外溢，二沉池出水 COD 值在 800mg/L 左右。调试人员一方面进行水力和药剂消泡，以保证曝气机充氧，一方面让废水进入混合反应池进行加药絮凝处理，泡沫外溢得到一定程度的控制，二沉池出水水质也得到改善，但运行成本较高。经过近两个月的调试运行，氧化沟中 MLSS 值已达 $4\,000\text{mg/L}$ 左右，泡沫问题得到了较好的解决，只需间歇投加少量消泡剂即可，同时二沉池出水 COD 值稳定在 450mg/L 以下。

1999 年 12 月，环境监测中心在中段水处理场进行了采样、监测，结论为：总排口水质中 pH 值、 COD_{Cr} 、 $\rho(\text{SS})$ 、 BOD_5 等主要污染因子及草浆吨浆排水量均达到国家《造纸工业水污染物排放标准》（GB 3544—92）表 1 制浆造纸非木浆漂白二级标准，如表 7-2 和表 7-3 所示：

表 7-3 排水量监测结果表

监测项目	监测值	监测项目	监测值
实际麦草浆产量/ $\text{t}\cdot\text{d}$	200	实际吨浆排水量/ $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	220
麦草浆外排水量/ $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	44 000	“国标”最高允许排水量/ $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	370

五、处理工艺及运行情况总结与分析

1. 制浆造纸废水处理必须重视纤维回收。

限于目前我国制浆造纸行业技术、设备及管理水平，企业排放的中段废水中往往含有大量的细小纤维，造成废水中固体悬浮物浓度高，大部分有机污染负荷来自流失的浆料。目前大多数企业中均无规范的纤维回收装置，一般只是采用简易的人工斜网捞浆。由于装置简易又极易损坏，废水中的纤维往往得不到有效的回收，这不仅造成很大的浪费，也为后续处理加重了负担。根据调查，采用机

械驱动的纤维回收装置虽然处理能力大，操作管理简单，但用于麦草浆中段水处理效果不是很理想。这主要是因为麦草浆中段废水中硅含量较高，极易发生类似于草浆碱回收中的“硅干扰”，而造成所谓的“糊网”，使系统难以正常运行。

本工程中，设计选用的是无动力弧形细格栅。无动力弧形栅操作原理和人工斜网相同，但特殊的弧形结构使处理能力大大增加，回收纸浆以浓缩方式排出，浓度不低于5%。目前我国已有很多企业仿造出该设备。用于麦草浆中段废水纤维回收选用的栅隙一般为0.20--0.25mm，纤维回收率在80%以上，悬浮物去除率不低于40%。

2. 物化-生化处理技术是麦草浆中段废水处理的最佳选择。

长期以来，草浆造纸工业废水处理一直是困扰我国造纸行业的一个难题，许多采用好氧生物处理工艺的中段水处理工程，尚无几家能达到国家排放标准，处理效率远低于设计指标，不达标的主要项目为COD。由于我国麦草浆黑液提取率较低，导致中段废水污染物浓度较高，实际COD值往往在2000mg/L以上。采用常规好氧生物处理，COD去除率一般在50%左右，若要达到国家排放标准，则必须增加物化处理单元。实践证明，物化-生化处理技术是麦草浆中段废水处理的最佳选择。

在本工程设计阶段，由于厂方要求不设事故应急池，作为应付突发事件和确保“达标”排放的手段，在一沉池前设置了混合反应池。但在氧化沟正常运行后，只要进水在原设计指标范围内，废水不经混合反应池而直接进入初沉池和生物处理系统，二沉池出水可以比较稳定地达到国家排放标准。为此，本工程制订了严格的措施，严禁各生产车间超量排放废水。碱回收车间偶有故障，立即通知中段水处理场做好应急准备，同时启用混合反应池和调节池，前者进行加药絮凝处理，后者则起到贮存、调节的作用，以避免对后续生化处理系统造成太大的冲击，保证了整个处理系统的正常运行。

3. Carrousel 氧化沟具有较强的耐冲击负荷能力。

鉴于我国大部分麦草浆造纸厂黑液提取率较低，且碱回收系统

有一定的故障率，因而中段水处理系统常常要受到高浓度废水的冲击，这正是采用常规好氧生物处理所担心的问题。本处理工程在调试中，原水 COD 值在 2 000~3 000mg/L 范围内波动，有时甚至超过 3 000mg/L。但经活性污泥微生物相镜检证明，生物相并没有因进水浓度有较大的波动而受到破坏，生物相一直很丰富，并保持较高的活性，二沉池出水水质也比较稳定，如图 7-12。这充分证明 Carrousel 氧化沟具有较强的耐冲击负荷能力。

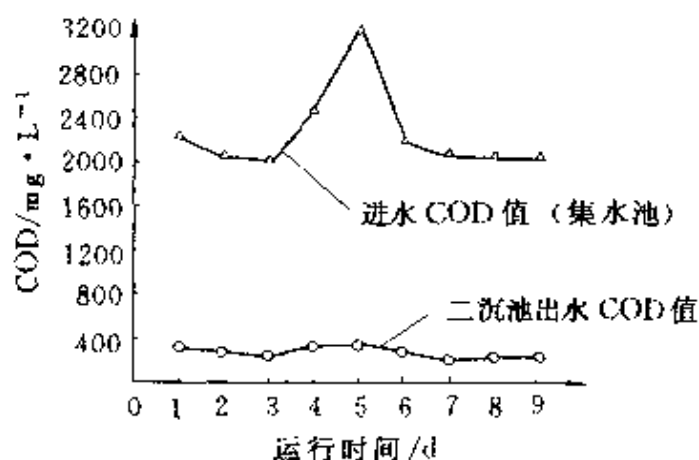


图 7-12 进水与出水 COD 值比较图

Carrousel 氧化沟较强的耐冲击负荷能力可以从其水流混合特征得到解释。Carrousel 氧化沟是一个多沟串联的系统，进水与活性污泥混合后在沟内作不停的循环流动。可以认为氧化沟是一个完全混合池，原水一进入氧化沟，就会被几十倍甚至上百倍的循环流量所稀释，因而氧化沟和其他完全混合式的活性污泥系统一样，适宜于处理高浓度有机废水，能够承受水量和水质的冲击负荷。

4. Carrousel 氧化沟具有性状优良的活性污泥系统。

具有性状优良的活性污泥系统，是生物处理成功的关键所在。良好的活性污泥不仅要求其对废水中可溶性有机物的降解率要高，而且其沉降性能必须良好，这样才能获得好的出水水质。活性污泥膨胀是采用活性污泥法处理废水所遇到的问题中最烦扰人们的最大难题之一。制浆造纸废水是容易发生活性污泥膨胀的工业废水。避免污泥膨胀可能是很多单位选用接触氧化工艺的重要原因之一。其实，

实践证明,采用 Carrousel 氧化沟工艺可以有效避免活性污泥膨胀的发生。

仍从水流混合特征出发,若着眼于氧化沟中的某一段,即以较短的时间间隔为观察基础,就可以发现某些推流式的特征。因为 Carrousel 氧化沟中曝气装置每组沟渠只安装一套,且均安装在氧化沟的一端,因而形成的靠近曝气器下游的富氧区和曝气器上游及外环的缺氧、厌氧区,自身组成不同比例的 A/O 或 A²/O 过程,这不仅有利于生物凝聚,使活性污泥易沉降,而且对抑制泡沫产生及活性污泥膨胀均具有十分重要的作用。废水处理微生物学理论表明,绝大多数丝状菌都是专性好氧菌,而活性污泥中细菌有半数以上是兼性菌。氧化沟中缺氧(或厌氧)与好氧状态的交替,能抑制专性好氧丝状菌的过量繁殖,而对多数菌胶团形成菌不会产生不利的影响,这就有效地抑制了活性污泥膨胀的发生。

本处理工程无论是在调试还是运行期间,都很少有污泥膨胀现象发生。根据现场观察可知,氧化沟中活性污泥呈黄褐色,泥水界面清晰,絮凝和沉降性能非常好。化验分析测得的污泥浓度(MLSS)高达 5~6g/L,SVI=30~60ml/g。100 倍级镜检可见到数十到上百个菌胶团;500 倍级镜检可观察到菌胶团均匀透明,边界清晰,相互连接,且新生菌胶团较多。标志着活性污泥性能良好的原生动物如钟虫、豆形虫、漫游虫等也可在镜检中观察到。这充分说明,在污泥膨胀控制中,采取必要的控制手段控制污泥膨胀固然重要,但更重要的是在设计阶段就选用了正确的处理方法。

5. Carrousel 氧化沟处理效果优良且稳定,COD 去除率较常规好氧生物处理工艺要高。

如前所述,中段废水经 Carrousel 氧化沟工艺处理后,出水水质非常稳定且效果良好。生化系统 COD 去除率达 80%以上,这是常规好氧生物处理工艺难以达到的。如此优良的处理效果与 Carrousel 氧化沟对有机物独特的降解机制密切相关。

因为氧化沟中交替存在好氧区与厌氧(或缺氧)区,这就实现了动态水解酸化-好氧分解功能,厌氧区的存在对生化性较差的中段

废水来说,可提高废水 BOD/COD 值,增加可生化性。有关试验研究表明,厌氧-好氧生物处理可以取得较高的 COD 去除率。这可能与厌氧反应可以使中段废水中难以降解的木素及其衍生物部分水解为易于生物降解的小分子物质有关。Carrousel 氧化沟正是由于其可以在同一条沟中交替完成厌氧、好氧过程,因而取得了较高的 COD 去除率。

6. Carrousel 氧化沟对 AOX 有较好的去除作用。

当前我国大多数造纸厂尚无力实现无氯漂白。虽然在国家排放标准中,可吸附有机卤化物(AOX)也只是参考指标,但 AOX 具有致畸、致癌、致突变作用,其危害不可低估。在欧美等发达国家排放标准中已有严格要求。这种有机卤化物很难降解,而采用常规的氯或次氯酸盐漂白时,每吨漂白硫酸盐木浆约产生 10~12kgAOX,因而采用二级生物处理 AOX 也不能达到国家排放标准。但试验研究证明,在厌氧或缺氧条件下,AOX 却显示出较好的厌氧生物降解性,因此厌氧还原是一条重要的脱氯途径。可以预见,Carrousel 氧化沟由于好氧、厌氧交替存在,将使中段废水中 AOX 去除率有显著提高,有望实现在低氯漂白条件下的达标排放。无论如何,AOX 的降低对改善水环境,保证人身健康具有十分重要的意义。

7. 适当控制进水浓度并保持高活性污泥浓度,是防止高泡沫产生的关键。

采用活性污泥法处理废水的废水厂大都曾受到泡沫问题的严重困扰。泡沫的产生不仅直接与起沫微生物的类群相关,而且与废水性质(pH 值、温度、BOD 等)、活性污泥状况(MLSS、SVI)、工艺运行条件等相关,产生机理非常复杂。麦草浆中段废水由于含有部分残碱、皂化物及表面活性剂等,稍遇冲击即起泡沫,在曝气池中受到强烈搅拌产生大量泡沫是不可避免的。实践证明,在氧化沟活性污泥驯化初期,污泥浓度较低,加之进水浓度值过高,确有大量泡沫产生;但当控制进 COD 在 2 000mg/L 左右,并使 MLSS 达到 4g/L 以上时,氧化沟泡沫产生量能减少到令人满意的程度,且对曝气机充氧没有任何影响,也不会对周围环境产生不利的影响。当

运转正常后,氧化沟中活性污泥浓度高达 $5\sim 6\text{g/L}$,这是常规活性污泥法难以达到的,对抑制泡沫的产生起了决定性的作用。采用鼓风曝气或潜水曝气,即使采用接触氧化工艺,水层表面也同样产生大量的泡沫,利用消泡离心风机机械消泡,固然效果好些,但动力消耗较高。

8. 操作管理简单,维修量少。

Carrousel 氧化沟处理 $5\text{万 m}^3/\text{d}$ 中段废水,只需 8 台大功率倒伞型表面曝气机,操作管理方便,无需专人看护,减少了工人劳动强度。表曝机支承方式为立轴式,机械受力合理,因而使用寿命长,易于维修管理,能长期稳定运行。

六、工程投资、占地面积及运行成本

(1) 采用 Carrousel 氧化沟工艺由于工艺流程简单、构筑物少、机械设备数量少,不仅运行管理方便,工程投资也不高。 $5\text{万 m}^3/\text{d}$ 中段水处理工程虽然只引进国外关键工艺设备就花费 1 100 多万元,但工程决算在 4 500 万元之内,吨水投资不超过 1 000 元,达到国内同行业最经济水平。

(2) Carrousel 氧化沟由于采用了慢速表面曝气机,水深可达 $4.0\sim 4.5\text{m}$,与传统活性污泥法相当,而且多沟联建后比其他类型的曝气池整齐紧凑,又可免建鼓风机房,故占地面积并不大。本工程中段水处理场总占地面积为 5.5万 m^2 (其中绿化面积 1.78万 m^2),吨水占地 1.1m^2 。

该工程全流程吨水耗电为 $0.40\text{kW}\cdot\text{h}$,运行费用保持在 0.65 元/ m^3 以内 (包括基建设备折旧费用),每去除 1kgCOD 不超过 0.3 元,在国内同行业中达到了最先进水平。

七、结语

Carrousel 氧化沟具有独特的水流混合特征和对有机物的降解机制,它维护管理简单,处理效果很好,且耐冲击负荷能力强、能耗低,通过 $5\text{万 m}^3/\text{d}$ 中段水处理工程的运行实践证明,它在麦草浆中段水处理中具有其他生物处理技术不可比拟的优越性,具有广阔的推广应用前景。

第五节 完全混合式活性污泥法处理造纸废水

一、概况

某集团公司造纸厂以碱法蒸煮自制漂白草浆，本色草浆与商品木浆为原料生产中、高档优质薄型纸和纸板，年产量为5万t。主要产品有卷烟纸、描图纸、电容器纸、书写纸、牛皮纸和箱板纸等。

该厂废水主要包括制浆车间排放的洗涤、筛选、漂白废水，造纸车间排放的纸机废水、碱回收车间排放的污冷凝水，生产用水净化车间与热电分厂排放的废水，以及厂区生活废水等。根据废水水质情况，该厂将浆的洗、选、漂废水（简称中段水）及碱回收过程排放的废水集中进行生化-物化处理，造纸车间及辅助车间排放的废水进行混凝沉降处理，从而实现全厂废水达标排放。

二、废水处理前后水质指标与处理工艺流程

进入处理装置的废水水质指标： $BOD_5 = 300 \sim 400 \text{ mg/L}$ ， $COD = 1200 \sim 1600 \text{ mg/L}$ ， $\rho(SS) = 600 \sim 800 \text{ mg/L}$ ，pH值约为8。处理后排水指标为： $BOD_5 < 100 \text{ mg/L}$ ， $COD < 300 \text{ mg/L}$ ， $\rho(SS) < 100 \text{ mg/L}$ ， $pH = 6 \sim 7$ 。

进水水质 COD/BOD_5 约为3~3.5，可知此废水可生化性较差。废水中溶解性有机物主要是木素及其衍生物，若以COD计，木素在中段水中所占比例 $>50\%$ 。木素属大分子有机化合物，在好氧生化处理过程中较难降解，木素中仅小分子单体衍生物可被降解，其降解率约占木素总量的15%。所以草浆中段水当 $COD > 1000 \text{ mg/L}$ 时，经好氧生化法处理后， BOD_5 可以达到国家排放标准，但COD是不能达标的。木素及其衍生物带有负电荷，在水中以胶体形式存在，当遇到带有正电荷的絮凝剂时便会脱稳凝聚，进而析出。因此生化处理后残存在废水中的木素及其衍生物可用化学混凝法去除。

根据中型试验的结果和排水水质的要求，1万 m^3/d 废水处理工程采用一级自然沉淀，二级先活性污泥法处理后化学混凝-气浮法处理的工艺路线。处理后的废水达到国家标准，排入天然水体。一次沉淀池污泥、剩余活性污泥和化学处理污泥混合、浓缩后，经脱水

处理，运出厂外填埋。工艺流程如图 7-13 所示。

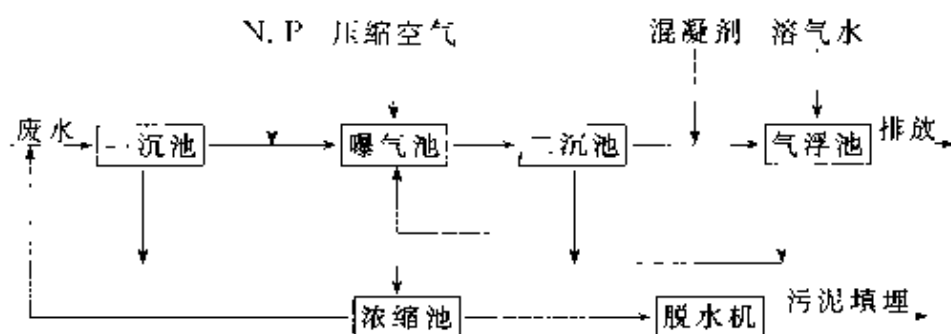


图 7-13 工艺流程示意图

废水经格栅去除粗渣及漂浮物后，由泵提升至一次沉淀池去除水中悬浮物，其后均靠水位差自流至曝气池、二沉池、气浮池，出水排入工厂下水道。一沉池的污泥、二沉池剩余污泥和气浮池污泥经泵送至污泥浓缩池，经浓缩后再经机械脱水，运出厂外填埋，浓缩池溢流水经泵送至一沉池与原水混合进行生化处理。

三、主要构筑物及设备特征

1. 一次沉淀池

选用的自然沉淀设备为斜管沉淀池，共 4 座。每座的尺寸为 $8\text{m} \times 8\text{m} \times 4.5\text{m}$ 。表面负荷为 $1.62\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。斜“管”断面为正六边形，倾角为 60° ，用聚氯乙烯塑料加工而成。沉淀池底部为多斗式，以利于污泥的浓缩，排泥采用气动、手动两用快速启闭闸板阀。

2. 曝气池

采用完全混合型曝气池，共 6 个单元，每个单元平面尺寸为 $13.5\text{m} \times 13.5\text{m}$ ，有效水深为 3.7m ，分为 2 个系列，并联运行，每个系列由 3 个单元串联构成。水力停留时间为 9.7h 。选用鼓风加搅拌的联合供气方式，搅拌选用浸没式叶轮，叶轮外径为 2m ，叶片尺寸为 $500\text{mm} \times 150\text{mm}$ ，叶片数为 6 片。搅拌器驱动电机为 2kW ，配用速比为 23 的摆线针轮减速器，搅拌转速为 41.7r/min 。搅拌叶轮下方为 $1.6\text{mm} \times 1.6\text{mm}$ 的方形布气管，管径为 $\phi 100\text{mm}$ ，压缩空气从布气管上均匀分布的 $\phi 10\text{mm}$ 布气孔进入曝气池。每只曝气池安装机械消沫器 2 只。这种消沫器将曝气过程中液面上的泡沫吸入吸沫

口，被消沫器高速运转的叶轮击碎后，形成的液滴在离心力的作用下从消沫器排出口送入曝气池中，从而保证曝气池泡沫不外溢。曝气池结构见图 7-14。

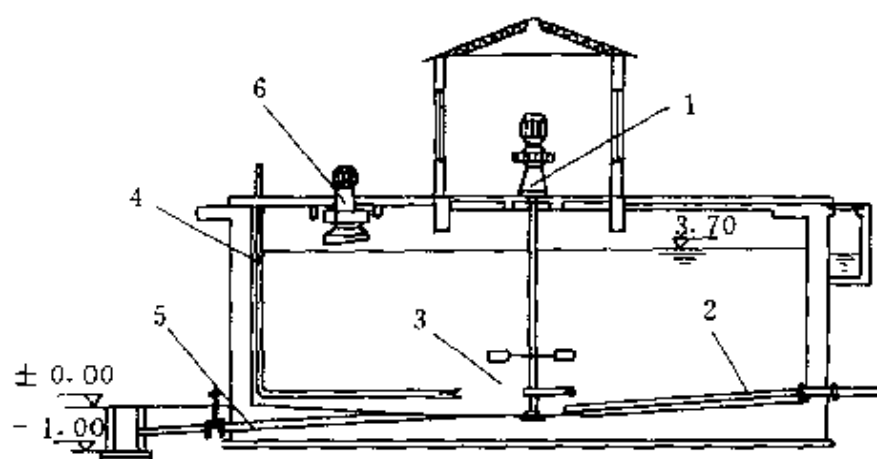


图 7-14 曝气池结构示意图

1—曝气叶轮；2—进水管；3—配气环；4—进气管；

5—放空管；6—消沫器

3. 二次沉淀池

采用辐流式沉淀池，直径 28m。池中心处配水，池中心处排泥，从池周边出水。表面负荷为 $0.67\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。配有单臂式周边驱动刮泥机。

4. 气浮池

二沉池出水经化学混凝处理后，再于气浮池内进行泥水分离。气浮池每个单元尺寸为 $16\text{m} \times 4\text{m}$ ，有效水深 1.7m。4 个单元并联使用。每只气浮池配溶气罐 1 只，采用加压溶气法制备溶气水。溶气释放选用 YJH-8 型释放器。每个气浮池配用 SD 型刮泥机 1 台。

5. 污泥浓缩池

污泥浓缩采用重力浓缩法。浓缩池是带有刮泥机的辐流式浓缩池，直径为 20m。固体通量为 $32\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，表面负荷 $0.1\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

6. 机械设备

主要机械设备特征参见表 7-4。

表 7-4 主要机械设备特征

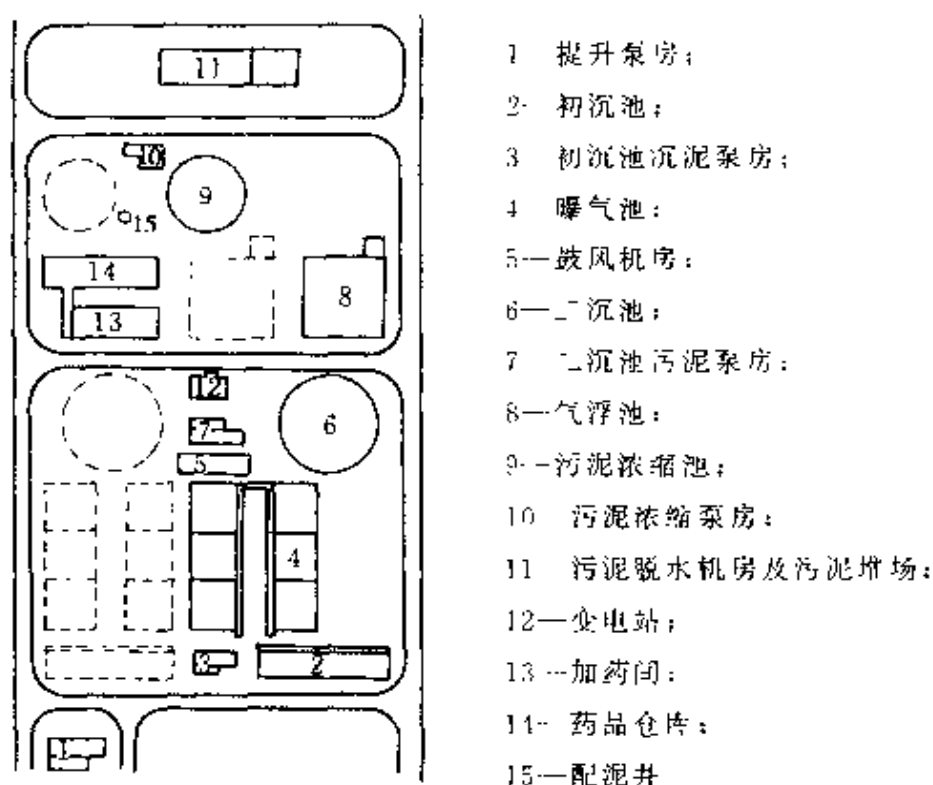
构筑物	序号	设备名称	规格型号	数量
提升泵房	1	污水泵	6PWL	3
	2	固定格栅	人工除渣、格栅间距 20mm	1
初沉池	3	斜管	φ60mm 内接六边形	—
	4	气动排泥阀	2SZQ-H 型	16
初次污泥泵房	5	污泥泵	4PW	3
	6	空气压缩机	2V 0.3/7	2
曝气池	7	搅拌叶轮	叶轮外径 φ2000mm	6
	8	消沫器	自制	12
鼓风机房	9	罗茨鼓风机	1.41×49WD1	2
二沉池	10	刮泥机	单臂、周边驱动 φ28mm	1
二次污泥泵房	11	污泥泵	4PW	3
	12	污泥泵	2.5PW	1
气浮池	13	离心水泵	4BA-8A	2
	14	泥浆泵	2PN	2
	15	刮泥机	SD 型	4
	16	空气压缩机	2V-0.3/7	2
污泥浓缩池	17	刮泥机	单臂、周边驱动 φ20mm	1
污泥浓缩泵房	18	污水泵	2.5PW	2
	19	污泥泵	2PW	2
脱水机房	20	带式压滤机	DQY2000-XB	1
	21	水泵	DA1-80×4	2
	22	空气压缩机	2V 0.3/7	1
调药间	23	塑料泵	102 型	10

四、设备布置

设备布置详见图 7-15。

五、运行情况及处理效果

1. 运行工艺条件



说明: 本平面布置系按照 $2 \text{万 m}^3/\text{d}$ 规模设计, 占地面积为 2.5hm^2 。

图中虚线所示构筑物为二期工程

图 7-15 设备布置平面示意图

(1) 生化处理

污泥浓度 (MLSS) $3 \sim 5 \text{g/L}$

挥发性污泥浓度 (MLVSS) $2 \sim 3 \text{g/L}$

营养加入量 $\text{BOD}_5 : \rho(\text{N}) : \rho(\text{P}) = 100 : 4 : 0.5$

曝气池混合液溶解氧 $1 \sim 2 \text{mg/L}$

曝气池混合液温度 $10 \sim 36^\circ\text{C}$

单位质量 MLSS 的污泥 BOD_5 负荷 $0.2 \sim 0.3 \text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$

(2) 化学混凝气浮处理

溶气水压力 $> 0.3 \text{MPa}$

溶气水量 30% 处理水量

硫酸铝投加量 (对于 COD) $1.0 \sim 1.4 \text{kg/kg}$

(3) 污泥脱水

絮凝剂 PAM 投加量 (对于干泥) $3 \sim 4 \text{kg/t}$

2. 处理效果

处理效果平均值列于表 7-5。

表 7-5 处理效果平均值

项目	原水	初次沉淀		生物处理		化学处理		全流程
		出水值	去除率 /%	出水值	去除率 /%	出水值	去除率 /%	去除率 /%
BOD ₅ /mg·L ⁻¹	703	182	1	32	93.4	14	55.3	97.2
COD /mg·L ⁻¹	1857	1763	6	733	58.0	306	58.2	83.0
ρ (SS) /mg·L ⁻¹	566	311	45	69	—	80	—	85.8
pH 值	7.3~9.0	7.1~8.7	—	7.1~7.6	—	6.1~6.3	—	—
ρ (酚) /mg·L ⁻¹	3.82	—	—	0.037	99.0	—	—	99.0

六、运行情况分析和讨论

生物处理采用完全混合式活性污泥法，鼓风加搅拌联合供氧方式，使本工程生物处理系统具有以下特点。

① 良好的搅拌作用使微生物保持均匀悬浮状态，池内各点微生物所处状态（营养、溶解氧、负荷等）均匀一致，这样就可以通过调整池内污泥负荷等方式使生化处理控制在最佳条件下运行，保持有较好的去除效果。

② 由于具有良好的搅拌作用，进入曝气池的废水与池中有机物浓度较低的大量混合液充分混合，使废水得到了很好的稀释，故可承受较大程度的水质变化和冲击负荷，短时进水 COD 高达 2 000mg/L 以上，亦不会明显影响生物活性和出水水质。

③ 压缩空气从搅拌叶轮下方进入后，粗大气泡迅速被剪切成细小气泡扩散到整个曝气池中，加速空气中的氧在水中的溶解，使池中溶解氧分布均匀，因此氧的利用率较高，水气比较低，仅为 1:8~12。

从全流程处理效果的分布情况可以看出，生物处理工序在处理系统中起着重要作用，其 BOD₅ 去除率在 90% 左右，二次沉淀池出水 BOD₅ 已低于国家标准。化学混凝气浮后续处理是使其 COD 去除量占全流程去除量的 30% 左右。对于制浆造纸废水，去除单位污染

负荷化学处理费用高于生物处理，因此本工艺安排先活性污泥法处理后化学混凝处理是经济合理的。

铝盐混凝剂对于生化处理后二次沉淀池出水中的 COD 的去除是非常有效的。但处理过程中产生的污泥比重与水相近，因而不易下沉。若采用重力沉降法则沉淀池占地面积要比气浮池大一倍，而且出水易夹带矾花。本系统采用气浮池进行泥水分离，出水悬浮物少，上浮污泥浓度可达 2%~3%，有利于污泥的进一步处理。

七、处理设施改造情况

处理系统投入使用后，为了确保设施稳定运行，降低电耗和运行费用，根据运行管理经验，对处理设施进行了多项技术改造，其中主要有以下几个方面。

1. 在一次沉淀池前增加纸浆回收装置

制浆废水中含有一定数量尚可回收利用的纸浆，在进入一次沉淀池前将其回收加以利用，不仅可以降低后续工序的处理负荷，还能使宝贵的资源等到充分利用。回收纸浆可用于抄造低档纸和纸板。现采用斜网过滤回收纸浆，取得了一定的经济效益。

2. 曝气池平板叶轮搅拌器改为潜水曝气机

原设计曝气池采用平板叶轮搅拌器，存在动力消耗高、故障较多、维修工作量较大的弊端。选用国内新产品 PQG085 型鼓风式潜水曝气机代替，经 3 年试用后表明是完全可行的。

该曝气机通过螺旋桨叶轮和散气叶轮的旋转，将压缩空气大气泡切割、破碎与池中混合液混合，再由螺旋桨叶轮提升混合液，使其经导流筒出水口喷射出来在池内循环，从而保证了池中气、固、液三相均匀充分混合，使曝气池保持在良好状态下进行生化反应。该装置备有浸水、过载、过热、断相报警设施，使用安全可靠。与原平板叶轮搅拌器相比，电耗低，电机功率仅 8.5kW，运行电流约为 12A，而原搅拌器电机功率为 22kW，工作电流 36A，因而大大降低了电耗，节约了运行费用。

3. 消沫器改造

曝气池采用的机械消泡装置是自行研制生产的专利产品。其消

泡原理是：消沫器启动后由于叶轮的高速旋转，在吸沫罩附近形成一定的负压，池面泡沫被吸入消沫器中，在叶轮的剪切和离心力的作用下泡沫破碎，变成液滴，经排液口返回曝气池中，从而有效地消除了泡沫，维持曝气池的正常运行。该消泡器具有效果稳定可靠、使用方便、节水、无二次污染等优点。

累积多年的使用经验对原有消泡机型进行了多项改造，将配用电机由 10kW 改为 7.5kW，叶轮改用不锈钢制造，延长了使用寿命，降低了电耗，使其运行更加稳定、可靠。

4. 污泥浓缩池刮泥机改造

原刮泥机为单臂，周边驱动式，行走车轮为胶轮，沿池周水泥平台转动。由于负荷较重，胶轮极易损坏，使用寿命短，影响浓缩池正常运行。将其改造成钢轨及钢轮后，运行稳定。

八、动力消耗及运行成本

本系统正常运行动力消耗为 $0.75\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 废水。运行费用约为 $1.00 \sim 1.20$ 元/ m^3 废水，其中包括电耗、化学品消耗、设备折旧、大修费、人工费等，详见表 7-6。

表 7-6 运行费用估算表

项 目	单 耗	单 价	金 额/元
电	$0.75\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$	0.30 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$)	0.225
硫酸铵	$0.056\text{kg}/\text{m}^3$	0.54 元/kg	0.03
磷酸三钠	$0.0167\text{kg}/\text{m}^3$	1.80 元/kg	0.03
硫酸铝	$0.7\text{kg}/\text{m}^3$	0.70 元/kg	0.49
聚丙烯酰胺	3kg/t 干泥	38 元/kg	0.114
管理费(人工等)	0.082 元/ m^3		0.082
折旧、大修	0.142 元/ m^3		0.142
成 本			1.143

第六节 高温厌氧法处理纸浆厂废水

一、基本情况

某年产 12 000t 纸浆的制浆造纸厂，以木材为原料，采用亚硫酸钙法制浆，制浆废液蒸发浓缩后，用燃烧法回收化学药品及热能。

蒸发过程中产生的污冷凝水与来自本厂核酸生产装置的酵母核酸抽提废液混合, 好氧生物处理设备中的剩余活性污泥也加入到混合液中。其中污冷凝水占混合液的 80% 以上, 它的主要污染物为醋酸 ($800 \sim 1\,200 \text{ mg/L}$)、甲醇 ($500 \sim 600 \text{ mg/L}$)、糠醛 ($250 \sim 1\,300 \text{ mg/L}$) 等, 温度为 59.4°C ; 抽提废液中含有蛋白质及氨基酸等。混合废水水量为 $2\,394 \text{ m}^3/\text{d}$, $\text{COD} = 11\,470 \text{ mg/L}$, $\text{BOD}_5 = 7\,200 \text{ mg/L}$, pH 值为 1.9, 温度为 43.4°C 。表 7-7 给出了污冷凝水与抽提液的污染指标。

表 7-7 废水的污染物指标

污染物指标	污冷凝水	抽提液
pH 值	2.2~2.5	1.9~2.2
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8 000~1 2000	14 000~16 000
$\text{BOD}_5/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5 500~6 000	6 000~7 000
$\rho(\text{总硫})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	300~400	250~300
$\rho(\text{TKN})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	未检出	600~750
$\rho(\text{TP})/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	未检出	180~250

二、工艺

废水中有机物浓度高, 水温也较高, 故选用了高温厌氧处理法。其工艺流程如图 7-16 所示。

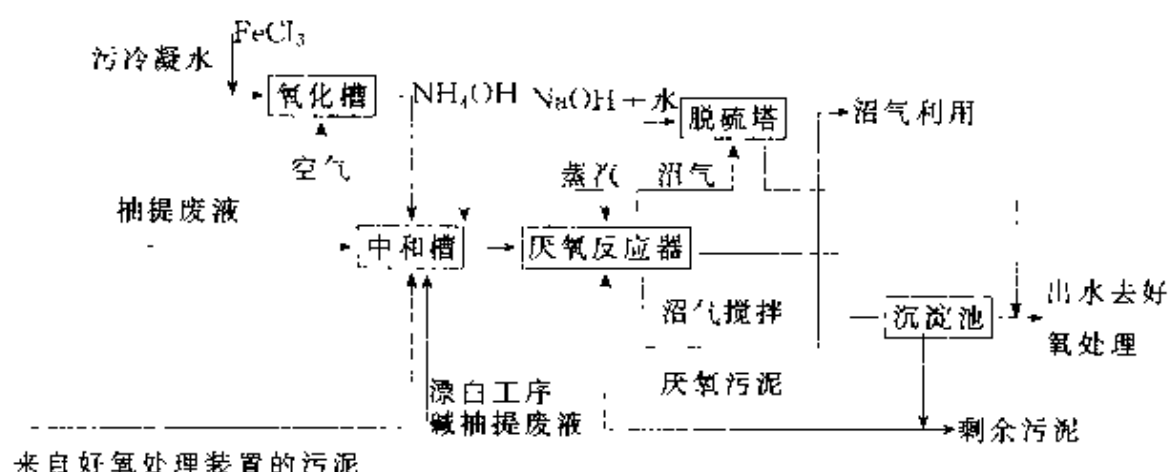


图 7-16 高温厌氧处理工艺流程

首先, 污冷凝水在氧化槽中脱除 SO_3^{2-} 。向氧化槽内通入空气, 其中的 O_2 在 FeCl_3 催化作用下氧化 SO_3^{2-} , 生成 SO_4^{2-} 。然后在中和槽

内,污冷凝水、核酸抽提废液与来自好氧生物处理的剩余污泥混合,并加入 NH_4OH ,以维持 $\text{COD}:\rho(\text{N}):\rho(\text{P})=100:5:1$ 的营养物比例,正常生产中不需加磷。加入漂白工序碱抽提的废液,以调节 pH 为 4.2。

接着,混合液进入厌氧反应器,用水蒸气调节反应温度,正常生产时,混合液进厌氧反应器前温度较高,蒸汽用量很少,甚至可以停止供汽,高温厌氧处理负荷为中温厌氧处理的 2.5 倍,故反应器内温度一般控制在 $51\sim 54\text{ }^\circ\text{C}$,温度下降,则沼气产量急速下降,但温度上限为 $56\text{ }^\circ\text{C}$,温度过高会使厌氧微生物活性受到抑制。反应器内要保证污泥均匀悬浮在水中,为此设有 4 台消化液循环泵搅拌反应物料(流程中未予表示),还有脱除 H_2S 后的沼气经循环压缩机返回反应器内,也起到辅助搅拌作用。混合废水在反应器内的停留时间为 2.5d。正常情况下,尽可能维持较高的污泥浓度,本装置的厌氧反应器内污泥 30min 沉降比为 $30\%\sim 40\%$, $\rho(\text{MLSS})$ 为 $15\,000\text{mg/L}$ 左右。

厌氧反应器出水溢流入沉淀池,在进入沉淀池前加入纸厂带纤维的废水,一方面可使反应器出水降温,终止厌氧反应产气,以保证沉降效果;另一方面细纤维也有絮凝作用,有利于污泥沉降。由于厌氧微生物增殖很慢,沉降污泥要全部返回到厌氧反应器内,故一般没有剩余污泥排出。而氧化槽内加入的 FeCl_3 ,在厌氧反应器内与产生的 H_2S 反应生成 FeS ,会悬浮在水中,从沉淀池流出,几乎不在污泥中积累。出水的 COD 去除率为 80% , BOD_5 去除率为 90% ,剩余 $\rho(\text{SS})$ 约为 100mg/L 。

虽然 COD 及 BOD_5 去除率已达到较高的水平,但出水的 COD 与 BOD_5 仍然高,所以出水又进入好氧生物处理系统,在此不予介绍(本流程中也没有予以表示,但好氧处理后的剩余污泥进入混合槽,本流程已有所示)。

三、主要设备

(1) 厌氧反应器 混凝土制,2 台,反应器上下端为锥形,上部有水封槽,起安全阀作用,器内中部设有不锈钢循环筒,供液体循

环搅拌用，反应器内壁涂有树脂防腐层。

(2) 沉淀池 混凝土制，圆形，设有刮泥机。

(3) 脱硫塔 塔体由普通钢板制，内有塑料填料，内壁也有防腐涂层。

四、操作管理

操作管理指标，包括 pH 值、温度、 H_2S 浓度、挥发酸浓度、污泥浓度及沼气组成。其中 pH 值尤为重要，一般控制 pH 值在 7.0~7.7 范围内，最低为 6.8。厌氧反应器内 pH 值下降现象时有发生，有时是因为中和槽操作控制不当引起的；有时是因为氧化槽中 SO_3^{2-} 去除效果不佳所致，甲烷菌对毒物敏感性高于产酸菌，所以毒物进入反应器后，产甲烷菌活性下降，产生了“酸积累”，表现为 pH 值下降；有时是因为反应器负荷过高，产酸与产甲烷两个过程不平衡，前者快于后者，也会出现“酸积累”。出现 pH 值下降的情况时，除了适当调整相关的操作环节外，还可以适量加入碱性物质调节反应器的 pH 值。

此外， H_2S 对产甲烷菌的抑制作用应给予充分注意。本装置运行经验是，正常厌氧消化时，反应器内料液的还原电位为 -400mV。 H_2S 浓度在 50mg/L 以上时，对厌氧消化就会出现不利影响。 H_2S 浓度升高可能与进入反应器的 SO_3^{2-} 浓度过高有关，可以投入一定量的 Fe^{2+} 去除 H_2S 。

本装置每去除 1kgBOD₅ 要耗电能 0.28kW·h，去除 1kgCOD 产生 0.6Nm³ 沼气，沼气组成(体积分数)： CO_2 35%~45%， H_2S 0.5%~1.5%， CH_4 50%~60%，还有少量水蒸气。用厌氧与好氧活性污泥法比单一的活性污泥法处理费用减少 69%。

第七节 厌氧法处理半化学草浆废液

一、基本情况

该厂是以废纸、商品木浆、稻草为原料，采用低碱法和石灰法生产半化学草浆的制浆造纸联合企业，现有生产能力：年产黄板纸、箱板纸、瓦楞原纸 6 万 t，牛皮原纸 5 万 t，半化学草浆 5.6 万 t。

由于半化学草浆（包括石灰浆和低碱浆），用碱量低，其废液含木素少、热值低，不能进行化学品回收，直接排放江河，造成严重污染。因此，半化学草浆废液的治理技术是制浆造纸废水治理技术的主要内容之一。半化学草浆生产工艺如图 7-17 所示。表 7-8 列举了 3 种半化学浆的制浆工艺参数。

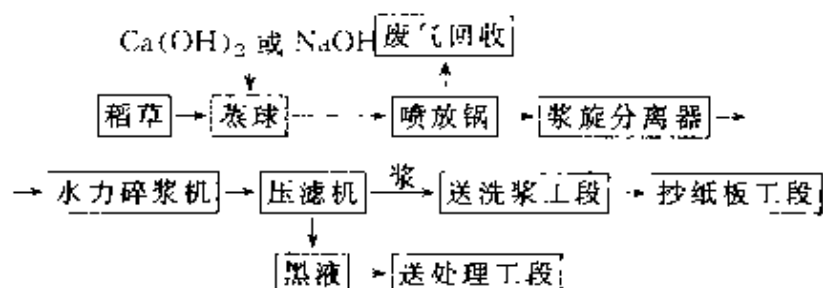


图 7-17 半化学法草浆生产工艺流程

表 7-8 制浆工艺参数

制浆条件	制浆方法		
	石灰法 (一)	石灰法 (二)	低碱法
装锅量/kg	60	60	60
用碱量	12%~13%CaO	10%~12% CaO, 1%NaOH	4.3%NaOH
液比	1:2.8	1:2.8	1:2.8
保温压力/MPa	0.39	0.44~0.49	0.39~0.44
保温时间/h	1.5~2	1.5~2	1.3~1.5
粗浆硬度/卡伯值	107~112	95.4~101	41.1~49.2
粗浆得率/%	78.5~80.6	71.7~81.7	59.9~63.4

1. 指每丁克风干浆。

根据上述工艺，制浆过程中 COD 的平均发生量为 400kg/t 浆，废液中污染物指标如表 7-9。

表 7-9 废水水质

pH 值	6.0	ρ (SS)	23 155mg/L
ρ (挥发物)	2 100mg/L	ρ (总 N)	704.1mg/L
ρ (固形物)	57.15g/L	ρ (Ca^{2+})	1 518mg/L
ρ (灰分)	15.2g/L	ρ (PO_4^{3-})	41.84mg/L
COD	41 680mg/L	ρ (K^+)	874mg/L
BOD_5	11 400mg/L		

二、工艺、设备与管理

1. 工艺流程及说明

工艺流程如图 7-18 所示。

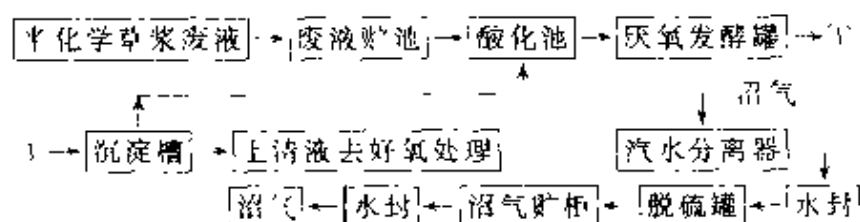


图 7-18 废液厌氧处理工艺流程

提取的废液（约 80℃）进入废液贮池后，用泵送入酸化池，利用废液排放时的高温，保持在 54~56℃进行酸化，酸化液由料泵定时泵入厌氧发酵罐中，发酵温度 52~54℃，罐内定时用循环泵回流喷射搅拌，发酵后的消化液送入沉淀槽，上清液由槽顶溢流管排入下水道，送好氧处理装置，污泥回流到厌氧反应罐。厌氧发酵产生的沼气由罐顶进入汽水分离器脱水，再经水封进入沼气贮柜，然后送入草灰锅炉燃烧。

2. 主要设备及规格

主要设备及规格如表 7-10 所示。

表 7-10 主要设备及规格

名 称	规格及型号	数 量
废液贮槽	砖、混凝土，有效容积 100m ³	1
酸化调节池	砖、混凝土，有效容积 240m ³	1
厌氧发酵罐	钢制，容积 600 m ³ ，有效容积 500 m ³	1
沼气贮柜	钢制，容积 60 m ³	1
汽液分离器	钢制，容积 1 m ³	1
气柜前水封	钢制	2
锅炉前水封	钢制，容积 1.03 m ³	—
黑液泵	IS100-65-200	2
加料泵	IS80-50-110	1
循环泵	IS80-50-200	1

3. 技术关键

（1）提取工艺采用蒸煮后的半化学浆料全压喷入喷放锅，在锅内用提取后的废液循环稀释浆料，可提高废液温度和浓度，以满足下一步厌氧发酵的工艺条件（即温度 52~54℃，浓度 COD

$>30\,000\text{mg/L}$)。由于半化学浆较硬,不易上网,所以本提取工艺采用立式水力碎浆机,打散浆团,达到疏解和净化浆料的目的。

(2) 采用二相厌氧新工艺大大提高发酵效率(酸化,厌氧)。

(3) 带有污泥回流和喷射泵的接触式厌氧发酵罐,使处理高浓度、高悬浮物的半化学草浆废液获得成功。

1. 设计参数

黑液提取部分 设备提取率 $>90\%$,黑液提取率 $>75\%$;

厌氧部分 设备 COD 负荷率 $6\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;

产气率(COD 去除) $0.35\text{m}^3/\text{kg}$,其中 CH_4 含量 $>56\%$ 。

5. 运行管理

(1) 污泥驯化 种污泥选用酒糟液高温厌氧发酵污泥, $\rho(\text{VSS})/\rho(\text{SS})=0.66$,具有较好的活性。在 600m^3 厌氧罐中先加 30m^3 种污泥,加入种污泥后,每日定时定量加入酒糟液和半化学浆废液,按1:1的比例,并通入蒸汽保温。由于酒糟液营养丰富,有利于厌氧微生物生长,大大加快启动时间,并使厌氧微生物逐渐适应于半化学浆废液的环境。到罐内满 300m^3 后,就每日按罐内溶液的 10% 量加入半化学浆废液,直到满罐为止。

(2) 运行过程的监测和管理

① 挥发酸的控制:在废液满罐后,从低负荷慢慢向高负荷运转的过程中,每天监测 pH 值,挥发酸,在正常运行状态下,挥发酸应控制在 $1\,000\text{mg/L}$ 以下,如高于 $1\,000\text{mg/L}$ 应停止进料,待挥发酸下降到 700mg/L 以下时,即可正常进料,不断提高负荷率。

② 污泥浓度的控制:由于污泥浓度和污泥活性是决定厌氧发酵罐高负荷运转的关键。所以罐内污泥浓度保持在 15% 以上; $\rho(\text{VSS})/\rho(\text{SS})>0.5$,即污泥中有机物成分必须保持一定的比例。

③ 最佳负荷率的确定:对半化学草浆废液,从该工程长期运行的结果中看,在保持 COD、BOD 去除率和产气量情况下,维持 $6\sim 7\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的 COD 负荷率是完全适合的。

④ 运行过程中异常情况的处理:本工程运行过程中,可能发生的异常情况有以下几种。

a. 挥发酸含量升高, 使厌氧发酵受到抑制, 如果刚刚超过 $1\,000\text{mg/L}$, 可停止进料, 待挥发酸含量恢复正常后, 继续进料; 如果管理不当, 挥发酸超过 $2\,000\text{mg/L}$ 以上时, 需往罐中加入石灰水中和。待挥发酸含量正常后, 再继续进料。

b. 污泥浓度不够 (因流失大) 或污泥中灰分 $>50\%$ 时, 应加大回流污泥的量或往罐中进一些类似像酒糟一类的废液 (因有机物中 BOD_5 含量大, 灰分少, 提高污泥中有机物的成分)。

c. 水质、水量波动而引起挥发酸升高, 此时应降低进料量或停止进料, 待挥发酸含量正常后, 再继续进料。

d. 设备故障, 除加强日常设备维修外, 一旦出现设备故障时, 应及时关停设备, 进行维修, 待恢复正常后, 再继续进行。停机时, 保持罐内温度在 35°C 以上, 否则恢复启动时间较长。

三、效益分析

1. 总投资概算

(1) 提取工段总投资

设备部分	喷放锅	$225\text{m}^3 \times 1$	19.8 万元
	水力碎浆机	$6\text{m}^3 \times 1$	6.5 万元
	压滤机	$\text{SD}-11 \times 2$	15.0 万元
	破布泵	$\text{ZBJK}_3 \times 1$	0.7 万元
	黑液泵	2	2.96 万元
	浆泵	$2\text{JB6B} \times 2$	1.71 万元
	浆池	$100\text{m}^3 \times 1$	4.40 万元
动力配电与仪表照明			7.42 万元
管道及安装调试			7.0 万元
合计			65.49 万元
土建部分			
	厂房	240m^2	8.72 万元
	黑液贮存池	100m^2	2.0 万元
	配电房及设备基础		3.50 万元
合计			14.22 万元
提取工段总投资			79.71 万元

(2) 厌氧工段总投资

设备部分	厌氧发酵罐	$600\text{m}^3 \times 1$	15.40 万元
------	-------	--------------------------	----------

	贮气柜	60m ³ ×1	7.8 万元
	汽液分离器		0.48 万元
	水封器 (锅炉房前水封)		0.20 万元
	黑液泵		0.32 万元
	加料泵		0.1176 万元
	循环泵		0.2365 万元
	厌氧罐保温层		2.9 万元
	合计		26.5841 万元
土建部分	厌氧罐基础		2.98 万元
	贮气柜基础		0.4069 万元
	酸化池	300m ³ ×1	3.33 万元
	合计		6.7169 万元
	厌氧投资总投资		33.3 万元
	提取、厌氧 ⁺ 工段投资总和		113.01 万元

2. 经济效益分析

(1) 提取工段效益分析 提取工段成本核算如表 7-11 所示。

表 7-11 提取工段成本核算表 (以 1992 年价格为准) 单位: 元/d

名 称	总 价	备 注
电	31.5	日耗 150kW·h, 0.21 元/(kW·h)
人员收入	27.3	共计 3 人 3900 元/(年·人)
车间费用	10	
设备折旧	58.45	65.49 万元×5.89%÷330÷2
土建折旧	17.93	14.22 万元×4.16%÷330
合计	145.18	

提取工段所获效益如下。

① 节浆费用: 日放汽 45 个球次、喷放 5 个球次, 经喷放锅进行黑液提取兼回收放汽, 所减少粗浆流失占总产量的 0.5%。年产粗浆量 51 000t, 即每年可节约粗浆费用 $51\,000 \times 0.5\% \times 400 = 10.2$ 万元。

② 节约粗浆洗涤用清水费用 (与倒料球下洗, 圆网洗比较): 经 SD-Ⅱ 压滤机提取后洗涤耗清水 36.5m³/t 粗浆 (绝干), 而采用直接倒料, 球下洗, 圆网洗涤, 耗清水 127.7 m³/t 粗浆 (绝干) 每日倒 5 个球, 生产粗浆 1 925t, 清水单价 0.12 元/t, 则每年节约清水费

用 $(27.7-36.5) \times 19.25 \times 0.12 \times 350 = 7.3735$ (万元)。

③ 节汽费用：每日 50 个球次喷放，废液回收的热量相应于 2.56t 标煤， $2.56 \div 70\% \times 160 \times 350 = 20.48$ 万元（目前回收装置尚未安装）。

④ 节电费用：该系统粗浆经疏解与除杂质，可直接用疏解泵或盘磨代替现有的精浆机串联打浆系统，节电潜力大，因未实施暂不计算。

⑤ 从上列提取工段成本表（表 7-11），可知，按每日倒 5 球，洗 5 球，其每天费用为 145.18 元，即全年费用为 47 909.4 元，提取工段可获经济效益约为 12.78 万元。

（2）厌氧工段经济效益分析

厌氧工段处理成本核算如表 7-12 和表 7-13 所示。

表 7-12 每日成本核算

名 称	总 价	备 注
电	11.7kW·h	日耗电 55.8kW·h，0.21 元/(kW·h)
人员收入	63.6 元	共计 7 人；3000 元/(年·人)
车间费用	10.00 元	
设备折旧	47.45 元	$265\,800 \times 5.89\% \div 330$
土建折旧	8.47 元	$67\,169 \times 4.16\% \div 330$
合计	141.22 元	

表 7-13 日处理 100m³ 废液耗电

设备名称	额定功率 /kW·h	实际使用功率 /kW·h	日运转时数 /h	日耗电 /kW·h
黑液泵	22	16.72	1.5	25
加料泵	7	4.2	2.0	8.4
循环泵	14	9.3	2.0	20
照明		0.2	12.0	2.4
合计				55.8

从以上两表可得，每日处理 100m³ 废液（COD 为 3 万 mg/L），支出费用 141.22 元，即每处理 1m³ 废液成本 1.412 2 元，每立方米

废液产沼气 10m^3 (含甲烷 56% 以上) 即 1m^3 沼气成本为 0.141 元。

厌氧工段每日可获效益: 日回收沼气 $1\,000\text{m}^3$, 1m^3 沼气含甲烷 56% 以上, 折合热值 20.92kJ , 该厂日前每立方米民用煤气含热值 14.64kJ , 售价 0.25 元/ m^3 , 若上述沼气代替煤气计算, 每日可回收 357 元, 每年可获效益 7.12 万元。

该工程总的经济效益约为 19.9 万元。

3. 环境效益分析

经过一年多工程运行, 半化学浆废液厌氧发酵前后成分如表 7-11。

表 7-14 废水成分表

项 目	pH 值	COD	BOD ₅
原废液	6~6.5	3 万~5 万 mg/L	9 500~12 000 mg/L
消化液	7~7.5	6 000~8 000 mg/L	1 000 mg/L
去除率		80%	90%

可以看出, 经厌氧处理后, 可使半化学浆废液污染负荷下降 80% 以上, 对削减接纳废水的长江水系的污染起到了重要作用。

第八节 CXQF 高效气浮器处理造纸白水

一、工程概况

天津 A 厂、吉林 B 公司及山东 C 公司都是制浆造纸联合企业。它们的纸品种及纸机白水产生量如表 7-15 所示。

表 7-15 A、B、C 三企业纸品种及白水产量

企业名称	产品种类	原 料	白水处理量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
天津 A 厂	书写纸、办公纸	云杉 BKP、芦苇 SP、滑石粉	280~330
吉林 B 公司	新闻纸	落叶松 BKP、杨木 BCTMP	250~320
山东 C 公司	胶印书刊纸	云杉 BKP、麦草 BKP	310~310

白水中悬浮物 (SS) 浓度为 $800\sim 1\,000\text{mg/L}$ 。

上述三企业都应用 CXQF 气浮器处理纸机白水, 均取得了很好的运行效果。

二、处理工艺流程

1. 流程

CXQF 高效气浮器处理白水的工艺流程如图 7-19。

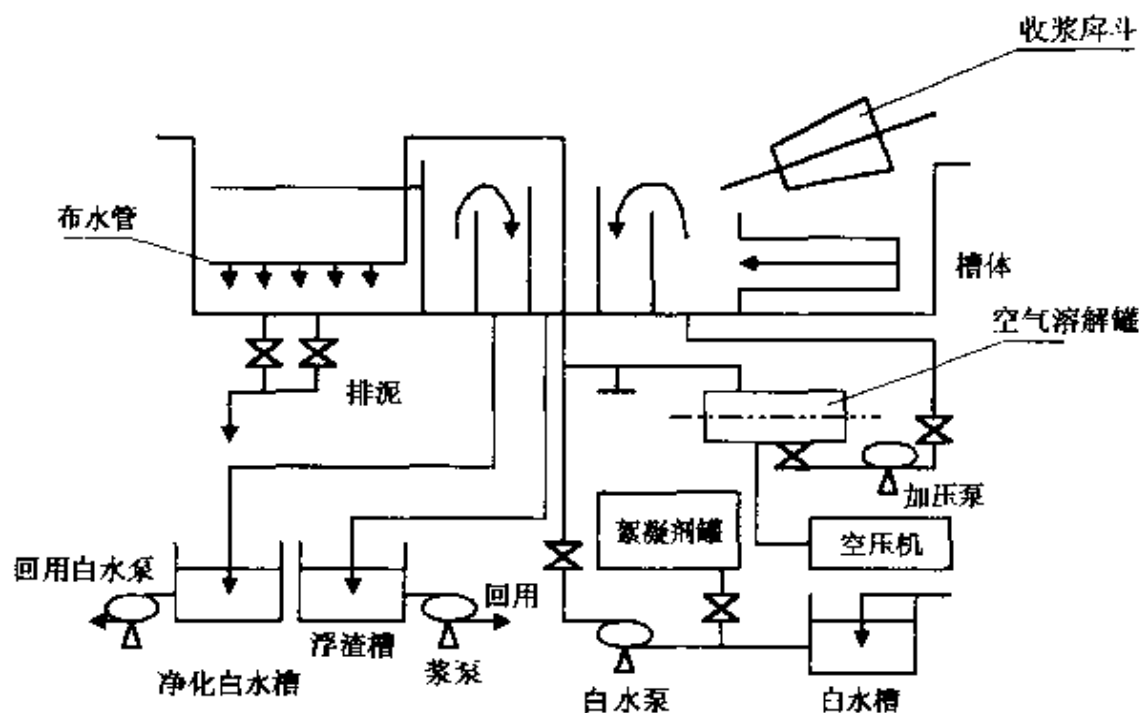


图 7-19 工艺流程图

纸机白水由一白水槽贮存，再用白水泵通过支架带动的布水管均匀进入气浮器的槽体内（参见图 2-12）。一部分净化水经加压泵加压后与压缩空气在一个特殊构造的空气溶解罐内接触，从而制备溶气水，溶气水经蟹形释放器在气浮器槽体前的管路中与处理前的白水混合。因工艺需要加絮凝剂时，则将制备好的絮凝剂用泵送入溶气水入口处前的管路中使其与白水混合。

溶气水的空气减压释放形成的微小气泡粘附于悬浮物（纸浆、填料）上浮到液面，由旋转的斗收集于收浆斗内流入浮渣槽中回收利用。澄清水由集水机构收集，经溢流堰排入净化白水槽中回用或排放。白水中重杂物沉淀于槽底，由滑动的刮泥板刮至排泥槽中，通过排泥管定期排出。

2. 主要工艺技术条件

处理水量 $30 \sim 50 \text{ m}^3/\text{h}$

溶气水压力 0.5 MPa

槽深	600~650mm	回流比	25%~30%
有效水深	400mm	转速	0.2~0.3 r/min
停留时间	3~5min	絮凝剂	聚丙烯酰胺
表面负荷	约 $10\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	加入量	1~4mg/L
水气比	1:(5~6)		

3. 实际运行状况

用CXQF 高效气浮器处理新闻纸白水,凸版纸、书写纸白水,含有高填料的胶版纸白水在吉林、天津、山东等纸厂(公司)运行都取得了很好的效果,见表 7-16。

表 7-16 CXQF 气浮器运行效果

企业名称	絮凝剂加入量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	处理效果	
		进水浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
天津 A 厂	PAM1.0~2.5	980~1055	27~53
吉林 B 公司		780~1150	65~250
山东 C 公司	PAM2.0~4.0	1192~2032	47~205

4. 影响 CXQF 高效气浮器效率的因素

(1) 白水性质 理论和实践都已证明,白水中纸浆纤维的种类及填料含量对气浮效率有很大的影响。一般讲,化学浆纤维比机械浆纤维易于气浮;草类纸浆纤维比木浆纤维易于气浮;不含填料的白水比含填料的白水处理效率高。这是因为前者密度低也易于粘附气泡,因此,气浮效果好,处理效率也高。

(2) 白水浓度 虽然白水浓度在 $300 \sim 2000\text{mg/L}$ 时 CXQF 高效气浮器都可以进行处理,但考虑到处理后的白水悬浮物含量的要求,建议用该设备处理的白水浓度不宜超过 1000mg/L 。白水浓度过大时,最好先用圆网过滤机斜筛进行处理后,再进行气浮处理。

(3) 白水的 pH 值及温度 白水 pH 值大于 8.5 时气浮效果较好。白水 pH 值过低时,应加碱予以调整。白水温度不宜过高,以不超过 50°C 为宜。

(4) 絮凝剂的应用 一般情况下,为了简化操作,降低运行费

用,有时不加絮凝剂即可以取得较理想的效果。但当白水浓度过大,白水中含填料量过高或对处理后水质有特殊要求时,可以考虑加絮凝剂,以提高处理效率,絮凝剂一般选择聚丙烯酰胺(PAM)、聚合铝(PAC)等。应该强调,一般都应根据白水不同的性质,通过试验选择不同的絮凝剂和加入量。选用絮凝剂,处理效率可以提高5%~10%。

三、综合评价

(1) 气浮法在白水处理上的应用已有20多年的历史,通过不断总结、改进,其技术已趋于成熟。CXQF高效气浮器对中小型纸机是非常适用的白水处理设备,对以废纸或草类纤维为原料的纸机白水处理效果更好。

(2) CXQF高效气浮器运行稳定,易于管理,每班操作工1~2人,检修、刷洗周期为1~3月。

(3) 设备运行能耗低,运行费用小;设备投资回收期短。一般情况下,电耗 $0.20\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}$,不加絮凝剂的条件下运行费用为0.15元/t左右,加絮凝剂后为0.20~0.25元/t。设备投资回收期8~12个月。

(4) 用CXQF高效气浮器处理白水,不但可以回收纸浆纤维、填料,节约清水,经济效益显著,而且大幅度削减COD排放量,具有明显的环境效益。

以一台直径8.2m的CXQF高效气浮器处理新闻纸白水为例:日处理白水量7000t,白水浓度 $800\sim 1000\text{mg}/\text{L}$,白水中纸浆的回收率为82%,每天可回收纸浆约5t,价值1.75万元,年产值为570多万元(以330d计)。扣除运行费用,不到8个月即可回收投资,同时年削减COD排放负荷2500t以上。

参 考 文 献

- 1 钱易.氧化沟活性污泥法.现代废水处理新技术.北京:中国科学技术出版社,1992. 25~62
- 2 王凯军.活性污泥膨胀的机理与控制.北京:中国环境科学出版社,1990

第八章 清洁生产与 ISO 14000

第一节 清洁生产概念

清洁生产是转变传统生产模式和管理方式、在物质转化过程中提高资源和能源利用率、最大限度地减少废弃物的产生和排放、降低生产活动对资源和环境造成的风险的有效手段，是实现资源、环境与经济协调、持续发展的重要措施。

清洁生产是在工业生产规模不断扩大、单纯依靠末端治理已不能有效地消除工业污染、资源枯竭和生态环境破坏日趋严重的情况下，首先在发达国家出现的。

清洁生产是采用清洁的原材料，清洁的生产过程，生产出清洁的产品，从而达到防治工业污染和提高经济效益的双重目的。其核心问题是节能、降耗、减污、低投入高产出。通过产品计划、原材料选择、工艺路线、技术管理、生产过程产物的内部循环利用等，科学合理地安排好每一环节，使工业生产的污染物产生最少，努力做到不建或少建环保装置，从而达到更好地保护环境的目的。

联合国环境署给清洁生产作了如下的定义：清洁生产是一种新的创造性的思想，该思想将整体预防的环境战略持续运用于生产过程、产品和服务中，以提高生态效率，并减少对人类及环境的风险。

具体地说，它包括以下含意。

① 对生产过程而言，要求节约原材料和能源，淘汰有毒原材料，减少降低所有废弃物的数量和毒性。

② 对产品而言，要求减少从原材料获取到产品最终处置的全生命周期的不利影响。

③ 对服务而言，要求将环境因素纳入设计和所提供的服务

之中。

实施清洁生产的主要途径有：

① 在产品设计和原料选择时，以保护环境为目标，不生产有毒有害的产品，不使用有毒有害的原料，以防止原料及产品对环境的危害。

② 改革生产工艺，更新生产设备，尽最大可能提高每一道工序的原料和能源利用率，减少生产过程中资源浪费和污染物的排放。

③ 尽可能多采用物料的循环利用系统或重复利用系统，如水的循环及重复利用系统，以达到节约资源、减少排污的目的。

④ 加强科学管理与岗位责任制，杜绝跑冒滴漏，防止生产事故，使人为的资源浪费和污染排放减到最小。

⑤ 产品生产厂还要对其产品在使用过程中及失去使用功能后的环境影响负责，尽可能回收废旧产品或对其零部件进行再生产，或生产易生物降解的产品，以减少废旧产品在环境中的积累。

第二节 清洁生产审核

一、生产审核的定义

清洁生产审核是一种系统化的污染来源、废物产生原因及其解决方案的分析程序，其目的在于寻找尽可能高效率利用资源（如：原辅材料、能源、水等），减少或消除废物的产生和排放的方法。持续的清洁生产审核活动会不断产生各种清洁生产方案，非常有利于企业在生产过程中逐步实施，持续改进其环境状况。

二、生产审核的核心内容

生产审核的核心内容包涵 3 个基本的逻辑步骤。

(1) 废物源（即资源、能源的浪费流失源）的调查 在何处产生废物（即资源、能源的浪费、流失）并形成排放。

(2) 废物产生原因的分析评估 为什么会产生废物（即资源、能源的浪费、流失）并形成排放，排放是否合理、能否削减。

(3) 解决方案 防止、减少废物（即资源、能源的浪费、流失）的产生和排放的措施。

三、生产审核的基本方法

(1) 废物源的调查 找出何处存在着废物（即资源、能源的浪费、流失）的产生。

(2) 废物原因的分析 搞清楚废物产生（即资源、能源的浪费、流失）的原因。

(3) 备选方案的产生 寻找那些可以减少废物产生（即资源、能源的浪费、流失）的各种可能方案。

(4) 方案可行性分析 选择并确定可行的中高费方案（可行性分析包括技术评估、环境评估、经济评估）。

(5) 可行方案的实施 实施作为清洁生产项目的可行中高费方案。

(6) 清洁生产的持续 上述过程的循环螺旋式进行，以实现污染预防、持续改进之目的。

四、生产审核的基本程序

具体包括以下 7 大步骤：

第一步 筹划与组织；

第二步 预评估；

第三步 评估；

第四步 备选方案的产生和筛选；

第五步 可行性分析；

第六步 清洁生产方案的实施；

第七步 持续清洁生产。

五、清洁生产审核步骤的主要工作内容及输出成果

清洁生产审核步骤的主要工作内容及输出成果如表 8-1。

表 8-1 清洁生产审核的步骤、主要工作内容及输出成果

步骤及名称	主要工作内容	主要输出成果
第一步 筹划与组织	<ul style="list-style-type: none"> 开展多层次、多方面的宣传发动教育，克服障碍 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的初步克服

续表

步骤及名称	主要工作内容	主要输出成果
第一步 筹划与组织	<ul style="list-style-type: none"> 争取企业高层领导特别是一把手的高度重视和支持 组建企业清洁生产审核小组 制定清洁生产审核工作计划 进行有关前期准备工作 	<ul style="list-style-type: none"> 取得企业高层领导特别是一把手的重视和支持 全厂范围的动员发动、培训教育 企业清洁生产审核小组(领导小组/工作小组)的组建成立
第二步 预评估	<ul style="list-style-type: none"> 企业现状调研 企业现场考察 提出备选审核重点、确定清洁生产审核的重点 设置清洁生产(预防污染)目标; 提出并初步实施简单易行的无低费清洁生产方案 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的进一步克服 备选审核重点名单的罗列和筛选 审核重点的确定 预防污染目标的设定 简单易行的无低费清洁生产方案的产生及初步实施
第三步 评估	<ul style="list-style-type: none"> 绘制审核重点的工艺流程图和单元操作物料工艺流程图 实测审核重点的输入、输出物流 建立物料平衡 审核分析废物产生的原因 进一步提出简单易行的无低费的清洁生产方案并继续实施、总结其效果 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的深入克服 审核重点输入输出物流的实测结果 审核重点物料平衡的确认 废物产生原因的审核分析结果(清单) 简单易行的无低费清洁生产方案的继续实施以及实施效果的及时总结与宣传
第四步 备选方案的产生与筛选	<ul style="list-style-type: none"> 在尽可能广泛的范围内提出清洁生产备选方案 初步筛选所有的备选方案 确定进入可行性分析的中高费方案 继续实施简单易行的、无低费的清洁生产方案,较为广泛全面地总结实施无低费方案的阶段成果 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的反复克服 所有备选方案的的汇总 备选方案的初步筛选结果 推荐进入可行性分析的中高费方案清单的确定 无低费方案的持续实施及其实施效果的总结评估、全厂范围内宣传

续表

步骤及名称	主要工作内容	主要输出成果
第四步 备选方案的 产生与筛选	<ul style="list-style-type: none"> 编写企业清洁生产审核中期报告 	<ul style="list-style-type: none"> 企业清洁生产审核中期报告的完成、提交进行中期评估
第五步 可行性分析	<ul style="list-style-type: none"> 确定所推荐中高费方案的具体内容 对推荐的中高费方案进行可行性分析(技术评估、环境评估、经济评估) 根据可行性分析评估结果,确定可行的中高费方案清单,并推荐实施次序 制订实施可行清洁生产方案的资金筹措计划 着手编写企业清洁生产审核总结报告 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的不断克服 通过中期评估,对企业清洁生产审核进行扩展、改进完善 所推荐中高费方案具体内容的明确 所推荐中高费方案可行性分析的结论 可行的中高费方案清单及实施次序 实施可行方案资金筹措计划的制订 企业清洁生产审核总结报告的完成、提交总结评估
第六步 清洁生产 方案的实施	<ul style="list-style-type: none"> 进行方案实施前的各项准备工作 及时实施可行的中高费清洁生产方案 总结评估方案实施效果 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的克服 可行中高费清洁生产方案的逐步实施 方案实施效果的总结评估
第七步 持续清洁生产	<ul style="list-style-type: none"> 认真总结前一轮清洁生产审核工作的成绩效果、成果经验,存在的不足、问题与教训 重新研究企业的现状、清洁生产潜力与机会,形成持续清洁生产的全面意见与建议 制定持续清洁生产计划 编写清洁生产审核活动经验总结 选择新一轮清洁生产审核重点 提出待研发的清洁生产新工艺、技术、设备的有关课题 	<ul style="list-style-type: none"> 有关障碍的不断克服 对企业清洁生产工作的全面建议 企业持续清洁生产工作的计划与方案 前期清洁生产工作经验总结 新一轮审核重点的推荐 待研发的清洁生产新工艺、技术、设备有关课题的立项建议

第三节 制浆造纸过程中的清洁生产

为实现制浆过程的清洁生产，首先应从制浆原料入手。就草类而言，要保持原料清洁，避免掺杂泥土和石块，储存时要有良好的堆放条件，防止雨水、灰尘、泥砂混入原料中，水分保持在8%~15%，采用湿法备料，切草前去除砂粒及其他杂质；就蔗渣而言，清洁生产重点是蔗髓的处理，最好在糖厂用湿法或半湿法除髓，除髓废水处理后排放，蔗髓干燥后作锅炉燃料；就竹子而言，堆存期间要防止雨淋及泥砂混入，削切前清洁干净，减少携带到制浆工序的硅量；木材作为制浆原料，均匀剥皮，保持木材清洁，剥下树皮作燃料，尽可能采用干法剥皮等措施是十分重要的，回用纤维作为制浆原料是保护森林资源与促进制浆清洁生产的重要措施。

机械制浆与高得率浆厂制浆过程的清洁生产，包括传统磨木浆(SGW)、压力磨石磨木浆(PGW)、预热磨木浆(TMP)、漂白热磨木浆(TMP)、化学热磨木浆(CTMP)及化学磨木浆(CMP)等各种不同制浆方法的纸浆生产厂。它们在清洁生产中的首要任务是控制和优化磨木和磨浆过程的化学品和能量的投入；在选浆时，采用白水封闭循环系统，利用来自脱水机或造纸车间的循环白水作稀释用水，减少排水量，并要安排好处理跑冒滴漏的系统。冷却水与污染水分别处理，没有污染的冷却水可以直接回用。

化学浆与半化学浆厂的清洁生产最重要措施是加强收集和回收蒸煮废液，并将蒸煮废液浓缩及燃烧。在此之前，蒸煮废液的提取是十分重要的，要应用尽可能少的水获得清洁的纸浆。蒸煮放汽冷凝液与蒸发冷凝液，先进行汽提，利用其中可燃物，后生物处理。碱法化学制浆废液的碱回收系统清洁生产，应从以下几方面入手：

- (1) 通过有效洗浆操作，从纤维分离出来的黑液浓度要尽可能高些；
- (2) 通过蒸发，使黑液浓缩到尽可能高的浓度；
- (3) 规模较小的回收炉和苛化系统要设计合理；
- (4) 对于高含量的非工艺元素（如硅），则必须采用有效和可靠

的系统来去除。

(5) 对于非木材制浆中黑液碱回收时, 黑液的多聚糖和硅含量较高, 黑液黏度较大, 对物料输送及热量传递带来困难, 要注意解决; 黑液木素含量低、热值低, 而且非木材蒸煮黑液膨胀指数低, 这些在蒸发与燃烧设备设计中应予以特殊考虑。

表 8-2 列出了未漂烧碱法和硫酸盐法过程采用的主要清洁生产技术。

表 8 2 未漂烧碱法和硫酸盐法制浆过程采用的主要的清洁技术

生产过程	措施	生产过程	措施
蒸煮	优化蒸煮条件 回用蒸煮和喷放冷凝液 蒸煮冷凝液汽提	蒸发	蒸发冷凝液的回用 蒸发冷凝液汽提
洗涤	提高洗浆效率	其他	跑冒收集和回用 冷却水分流
筛选	封闭式筛选 筛液磨浆与回用		

表 8-3 列出采用清洁生产措施后, 废水负荷的降低和回用情况, 同时还给出了排水经初级和二级处理后可望进一步达到的水质指标。

表 8-3 未漂烧碱法和硫酸盐法制浆过程
采用清洁技术可达到的废水负荷下降值及其流量

控制水平	BOD /kg · t ⁻¹	COD /kg · t ⁻¹	TSS /kg · t ⁻¹	流量 /m ³ · t ⁻¹
无任何措施	300	1 200	30	50
有效的洗涤和蒸发	20	80	30	50
封闭式筛选	20	50	20	25
跑冒收集和回用	15	60	15	15
冷凝液处理和回用	10	40	15	10~15
厂外污水处理	2	15	2	10~15

钙基盐亚硫酸盐法制浆废液只能回收其中 SO₂ 及热能; 可溶性

盐基亚硫酸盐法，可回收盐基、 SO_2 及热能。表 8-3 所列清洁生产技
术对亚硫酸盐法都适用。

化学浆漂白过程中的清洁生产措施包括：用 ClO_2 代替液氯漂
白，称为无元素氯漂白；或者用 O_2 、 O_3 或过氧化物漂白，称为全无
氯漂白；采用延时蒸煮工艺；采用现代漂白工艺及漂白/混合/洗涤
设备，从而逐步减少废水排放量，努力实现“全封闭工厂”。

造纸系统清洁生产机会也很多，造纸过程中主要污染效应是由
于多余白水排放造成的（白水中含有有毒添加剂及纤维），同时能耗
也高。其清洁生产基本途径：

(1) 通过封闭系统，减少生产中多余水的排放量；

(2) 通过封闭系统，安装白水回收和过滤筛等措施减少生产过
程排放废水中的悬浮物；

(3) 安装容量充足的白水缓冲槽，减少系统的跑冒滴漏，解决转
轴冷却水、真空泵水封用水及使用过程中的跑冒滴漏，节约清水
用量；

(4) 洁净的生产用水单独处理，尽可能回用。

能源合理利用及管理可以获得最佳环境效益，并体现开源节流。
充分利用蒸煮废液及纤维原料残渣或树皮作燃料，转化成热能或电
能，采用各种措施节约热能消耗。表 8-4 列出了节约热能的部分措
施，有一定的参考价值。

制浆造纸厂减少能耗的部分措施如下：

① 工厂平面布置合理，保证较短运输；

② 避免选用超规格的泵和风机等，规格超过需要，必然会降低
效率；

③ 选高效设备（泵、风机、压缩机、电机等）；

④ 用泵、风机等设备，配用变速传动；

⑤ 用泵送浆料时，浆浓度不低于工艺要求浓度；

⑥ 使用带式输送装置代替风送；

⑦ 选用低能耗成形器；

⑧ 使用低阻力吸水箱；

- 9) 合理使用压缩空气;
- 10) 精心安排照明系统, 保证有效采光;
- 11) 禁止设备空转。

表 8 4 制浆造纸厂节约热能的措施

建议采取的措施	示 例
尽可能采用低流量加热和较小的温差	浆料蒸煮不必保持过高的黑液温度; 不要采用不必要的高蒸煮温度
尽可能少地蒸发水分	提高浆板或纸幅的压榨效果; 浆及纸页不要过度干燥
避免暴露湿表面的蒸发	优化纸机湿部的通风
热表面的保温措施	黑液系统、黑液槽、白水槽
要避免含能介质在未做功之前的流失	减少蒸汽泄漏, 回用蒸汽冷凝液
以低温方式回收和再利用热量	蒸汽冷凝水的回用; 烘干部分湿空气热量的回收; 蒸煮车间闪急蒸汽的热量回收; 机械法制浆过程的热量回收; 热废水中的热量回收

主要工艺过程、工艺辅助系统、辅助设备及化学品管理等方面都致力于应用清洁生产技术, 可以实现最佳环境效益。但是, 在某些环节, 如果找不到可应用的清洁技术, 或者, 这一技术尚不能使废水排放达到当地的管制要求, 污水处理装置建立是必要的, 在水处理过程中同样要体现前述的清洁生产原则。

第四节 我国造纸企业清洁生产审核示范活动的若干启示

一、我国造纸企业的清洁生产潜力与机会

我国的制浆造纸企业在以下诸多方面存在明显的清洁生产机会与潜力, 主要表现为:

- ① 原辅材料/能源 (如燃料煤) 质量问题比较严重;
- ② 单位产品的原辅材料消耗较高;
- ③ 吨产品 (浆、浆板、纸、纸板) 水耗高;

- ① 吨产品各种能耗（电耗、汽耗、煤耗）及综合能耗均较高；
- ② 黑液提取率低、稀黑液质量差（浓度低、温度低）；
- ③ 碱回收过程碱流失严重、碱回收率低、吨碱回收成本较高；
- ④ 吨产品（浆、纸）成本高，吨产品成品利润率低等。

二、简单易行的无低费清洁生产方案示例

我国草浆造纸企业比较常见的简单易行的无低费清洁生产方案，主要体现在以下几个方面。

1. 员工的培训和教育

（1）通过不断教育，逐步增强全体员工的有关意识（特别是安全意识、健康意识、环境保护意识、质量意识、成本意识、清洁生产意识等等）。

（2）通过各种形式的岗位培训，不断提高全体员工的职业技能（基本技能、操作水平、职业等级、小改小革等）。

（3）通过企业奖罚激励机制及相关规章制度，鼓励全体员工的高度责任心及敬业精神等。

2. 企业管理

（1）加强基础管理，由目前的尚无考核到着手开始考核，由目前的考核分厂（或车间）细化到考核班组（或设备/机台；如有可能，甚至是具体到个人）。对电、煤、蒸汽、新鲜水、草料、蒸煮化学品、漂白化学品、造纸填料、助剂等所有物料都进行计量；消耗进行统计，成本进行定额控制并逐级降低，以便对所有产品和中间产品（如：蒸汽、粗浆、洗后浆、细浆、漂白浆等中间产品；浆板、纸、纸板等产品）能进行各个中间产品及产品的物料消耗成本定额控制；实行节奖超罚等管理手段；逐步减少原辅材料及能源的消耗、降低成本、提高企业管理水平。

（2）加强企业环境管理，逐步实现对各个废物流（废水、固体废物、废气）进行例行监控（单位时间内的废水、废渣、废气的总量，以及其中的污染物成分含量及排放总量；单位产品的废水、废渣、废气以及其中的污染物成分的发生负荷及排放负荷）。

（3）加强车间现场管理，逐步杜绝跑冒滴漏，特别是明显的跑冒

滴漏。

3. 原辅材料、能源

(1) 所有原辅材料/能源（如燃料煤）在采购、进厂、贮存、输送和搬运、进使用部门前的检验/计量/品质控制措施。

(2) 对供方提供的原材料（特别如：商品木浆板）进行检验比较，提出有关控制指标，选择高品质原材料。

1. 过程控制

(1) 蒸煮工艺的调整和优化（时间、压力、温度、化学品用量、液比、装球量等等）。

(2) 防止蒸煮/漂白/磨浆/打浆等工艺过程的过度或不足。

(3) 粗浆实现逆流洗涤、改用具有较高温度的污冷凝水洗浆、严格控制稀释比。

(4) 严格管理、保证提取的稀黑液数量和质量（浓度、温度）。

(5) 对工厂主要设备设施系统采取预防性/计划性维修维护措施。

(6) 粗浆筛选选择合理孔径的筛网/筛板，尽量减少良浆流失。

(7) 对锅炉燃料进料实行严格控制。

(8) 纸机湿边控制，减少干损纸产生量。

(9) 原料用烧碱（或适量的原黑液）预浸等。

5. 现场管理

(1) 管道/阀门/法兰等处的水、汽泄露及时维修。

(2) 妥善贮存纸/纸板产品（包括外购的商品浆板），防止污损。

(3) 妥善收集和贮存干损纸，防止玷污。

(4) 严格控制化学品和填加剂等物料处理和制备过程中的跑冒滴漏。

(5) 严禁湿边或湿损纸混入白水槽。

(6) 采用适宜的盖子覆盖所有的振筛和化学品计量槽。

(7) 安装适当的料槽，收集筛渣。

(8) 妥善收集和贮存除尘废渣等。

6. 废物的循环回用/回收利用

- (1) 碱回收蒸发站/喷放污冷凝水回收用于粗浆洗涤。
- (2) 回收所有洁净的水封用水,或可能时澄清白水用作水封水。
- (3) 采用白水而不是清水稀释干湿损纸及浆板碎浆。
- (4) 合理组织纸机白水,充分直接回用,尽量减少多余白水。
- (5) 回收多余白水纤维和填料。
- (6) 脱水浓缩机的排水回用于洗浆或其他可用之处。
- (7) 回收洁净冷凝水,用于锅炉房补给水。
- (8) 用斜筛回收废水中的尾浆等。

7. 其他方面

- (1) 调整中间产品特性。
- (2) 调整企业管理机制、体制。

第五节 ISO 14000 环境管理国际标准

国际标准组织为促进环境管理体系的实施制定了国际标准,称为 ISO 14000 系列,使环境管理体系的建立与维护有一个统一的标准,并使有效建立的环境管理体系的组织有机会得到国际范围的承认。目前 ISO 14000 包括 7 个方面:环境管理体系、环境审计、环境标识、环境表现评价、生命周期分析、产品的环境管理和环境特征标准。

清洁生产与环境管理体系是两个不同术语。其实,清洁生产是战略,环境管理体系是工具。后者可以帮助企业建立一个管理的组织框架,以保证清洁生产的持续实施和不断改进。二者一起实施,可以最大限度地实现经济和环境效益。

ISO 14000 系列包括如下方面。

ISO 14001 环境管理体系——详细说明与使用指南

ISO 14004 环境管理体系——对规则、系统和支撑技术的一般性指南

ISO 14010 环境审计指南——一般性规则

ISO 14011 环境审计指南——审计程序——环境管理体系审计

ISO 14012 环境审计指南——环境审计师资格要求

ISO 14020 环境标志——一般性规则

ISO 14021 环境标志——自我申明——环境术语和定义

ISO 14022 环境标志——标识

ISO 14023 环境标志——测试——确认——环境标志使用方法

ISO 14024 环境标志——参与者的活动——指导规则——实践

和多重要求认证程序

ISO 14031 环境管理——环境表现评价

ISO 14040 生命周期评价——一般性原则和实践

ISO 14041 生命周期评价——生命周期登记分析

ISO 14042 生命周期评价——生命周期影响评价

ISO 14043 生命周期评价——生命周期改进评价

ISO 14050 环境管理——术语和定义

ISO 14060 在产品标准中包括环境因素的指南

参 考 文 献

- 1 国家环境保护局编. 企业清洁生产审计手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1996
- 2 联合国环境署编. 联合国环境署工业环境管理网(NIEM). 中国专家组译. 制浆造纸工业环境管理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 3 汪纪戎. 中国清洁生产, 1998, 1(1): 1
- 4 陈抗甫. 中国清洁生产, 1998, 1(1): 3
- 5 赵巍. 中国清洁生产, 1998, 1(1): 11

第九章 制浆造纸废水装置设计概述

第一节 原始资料

同其他工业废水处理装置设计一样，制浆造纸废水处理装置设计前，必须掌握设计所需的全部原始资料，使设计建立在适用、经济、安全的基础上。所需原始资料包括如下内容。

1. 设计任务资料

- (1) 设计项目和设计范围。
- (2) 企业现状和总体发展规划的资料。
- (3) 近期、远期的废水处理规模与处理标准。

2. 工艺资料

- (1) 生产规模。
- (2) 制浆造纸生产原材料，制浆造纸种类。
- (3) 排出的废水量、水质、水温情况及其变化规律，研究有无可能通过改革生产工艺或重复利用废水以减少排水量并降低其排放的污染物数量。如该企业尚未投产，可到同类型的企业进行调查。

3. 地区自然条件资料

- (1) 气象资料 历年最热月或最冷月的平均气温，多年平均风向玫瑰图，雨量资料等。
- (2) 水文地质资料 如地下水的最高、最低水位及其综合利用资料。
- (3) 地质资料 如处理厂区的地质钻孔柱状图，地基的承载力，有无流沙，地震等级等。

4. 地形资料 处理厂区附近 1:5000 的地形图。

1. 编制概算和施工方面资料

- (1) 当地建筑材料及设备的供应情况和价格。

(2) 施工力量 (技术水平, 设备, 劳动力) 的资料。

(3) 编制概算的定额资料, 包括地区差价、间接费用定额、运输费等。

(4) 租地, 征税, 青苗补偿, 拆迁补偿等规章和办法等文件。

第二节 装置建设场地选择

选择制浆造纸废水处理装置建设场地时, 应在整个废水处理系统设计方案中全面规划、综合考虑, 必须进行现场踏勘, 经多方案比较而确定。在确定场址时, 一般应考虑以下几点。

(1) 在地形条件方面利于处理构筑物的平面与高程的布置, 地质条件较好, 即地基好, 地下水位低, 岩石较少, 便于施工。

(2) 少占或不占良田, 同时考虑为今后发展留有余地。

(3) 考虑对周围环境的影响, 如处理设备对环境没有显著影响, 最好设置在生产设备或车间附近; 如对环境有较大影响且规模较大, 则应在厂区或厂外单独划区设置, 并应设在居住区和生产区的下风向, 与居住区保持一定距离并用绿化带隔离。

(4) 处理厂应设置在交通方便, 靠近电源的地方, 并考虑给水、排水、排泥的方便。

(5) 废水处理厂占地面积是选择装置建设场地的重要条件, 占地面积与处理水量、处理工艺的选择等因素有关。表 9-1 所列数字可供废水处理厂装置选址时参考。

表 9-1 废水处理装置建设场地所需面积

处理水量 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	物理处理所需面积 hm^2	生物处理所需面积/ hm^2	
		生物滤池	活性污泥法或高负荷生物滤池
5 000	0.5~0.7	2~3	1.0~1.25
10 000	0.8~1.2	4~6	1.5~2.0
20 000	1.2~1.8	8~12	2.2~3.0
30 000	1.6~2.5	12~18	3.0~4.5

第三节 工艺流程的确定

1. 根据设计的原始资料需明确的情况

- (1) 工业废水中污染物的特点，水量水质变化情况。
- (2) 压缩废水量的可能性。
- (3) 回收利用废水中的污染物质的可行性。
- (4) 废水排入城市沟道的可能性。

2. 在调查研究的基础上要解决的问题

(1) 哪些废水就地（车间）解决，哪些废水集中处理，哪些废水就地进行预处理后再集中处理。

(2) 经过处理后的废水是循环使用、灌溉农田、排入城市沟道，还是排放天然水体。

(3) 确定废水的处理要求。

3. 确定工艺流程的原则

(1) 选择实践证明可靠、成熟、稳定达标排放的工艺。

(2) 选择投资最少，运行成本最低的工艺，以保证废水处理装置的持久生命力。

(3) 工艺流程简单，操作维修方便。

(4) 因地制宜，充分利用和节约使用土地。

(5) 提倡清洁生产，综合利用，节水节能。

(6) 积极、慎重地采用实践证明行之有效的新技术、新材料和新设备，而且必须适合国情、厂情。

当然，了解制浆造纸废水水量及水质特点（主要指中段水）是确定其处理工艺流程的基础。

本书前已述及，不同原料、不同制浆方法及不同纸产品，制浆选纸厂的废水量及水质有很大差异，但仍有共性，即漂浮物及 SS 含量较高；所含有机物是以木素为主，还含有纤维素、半纤维素、有机酸、糠醛、醇等；而且水质水量随时间变化大。去除漂浮物及 SS、COD、BOD 及色度，消除泡沫是中段废水达标排放的关键。

本书已介绍的造纸废水处理的物理法、化学法及生物法（好氧、

厌氧)等可供造纸厂装置设计中选用。

流程的选择,在保证稳定达标的前提下,经济上的考虑十分重要,这在目前国内制浆造纸行业中尤为突出。经济问题主要显现为一次投资和经常运行费用上,它是工艺流程能否付诸实践并保证持续运行的关键。

不同地区,不同企业投资等应是工艺流程选择的重要因素。北方地区冬季气温低,选择曝气装置时应防止将冷空气卷吸进废水,降低水温,影响去除效果,这就限制了诸如塔滤、转盘、射流曝气、表曝的应用;泡沫严重是造纸水的特点,泡沫同时切断了空气中氧向废水中的传递,这也影响某些表面曝气设备的充氧效果;土地紧张时,应考虑采用容积负荷高的工艺流程;资金紧张时应考虑采用土建、设备投资节省的工艺,等等。对于制浆中段废水处理的工艺流程可供比选的方案应是多角度、多方位的,一定要遵循因地制宜的原则,综合各方法的特点为我所用,不可以一种流程应万变。

第四节 平面布置与高程布置

一、平面布置

废水处理厂的平面布置,包括生产性构筑物、辅助性构筑物、各种管道以及道路绿化地等项的平面布置。其中生产性构筑物,包括各种废水与污泥处理构筑物、泵房、鼓风机房、投药间、消毒间、变电所、中心控制室等;辅助建筑物,包括办公楼、机修车间、化验室、仓库等;各种管线,包括废水与污泥的管道与沟渠、给水管、空气管、消化气管、蒸气管与输电线等。

总平面图可采用(1:200)~(1:500)比例尺的地形图绘制。废水处理厂的平面布置应力求占地面积小,安全可靠,运行管理与检修方便,并使厂区有良好的环境卫生状况等。为了使平面布置更经济合理,应遵循下列一般性原则。

(1)布置紧凑,减少占地,节省管路投资及输送物料的能耗,且便于管理。但在确定各设备与构筑物的间距时,还应考虑到施工、交通、维护不受影响。处理厂各主要构筑物之间的车行道的路面宽度

应为 3~4m, 转弯半径为 6m, 纵坡不大于 3%, 应有回车的可能。人行道的路面宽度可为 1.5~2m。

(2) 若有远期规划, 应按远期规划作出分期建设的安排。

(3) 总体布置应考虑厂内各建筑物和构筑物的功能和流程要求, 结合厂址地形、气候与地质等条件。

(4) 还要考虑设备与构筑物的放空及超越, 以便检修。

(5) 考虑环境卫生及安全。

二、高程布置

废水处理厂高程布置, 就是确定各处理构筑物 and 泵房的标高及水平标高, 确立各连接管渠尺寸及标准, 尽可能使水在构筑物之间靠重力自流。为此, 必须精确计算其流动过程中的水头损失, 避免无必要的跌水。水头损失包括: 水流流过各处理构筑物的水头损失、构筑物间的连接管渠中的沿程与局部水头损失, 以及水流流过计量设备等的水头损失等。水流流过各处理构筑物的水头损失 (包括进出水渠道的水头损失), 主要是水流在进出水渠中的损失和跌水的水头损失, 而在流过构筑物主体时的水头损失很小。因此, 在进行工艺设计的水头损失计算时应根据处理构筑物的构造与进出水渠的尺寸详细计算。

高程计算时, 以排水的受纳水体的最高水位作为起点, 逆废水处理流程向上倒推计算。在流程布置时, 应尽量减少提升次数, 但也应尽量减少构筑物的埋深, 同时, 还应考虑设备和构筑物因维修等原因放空时的高程要求。除了废水之外, 还应考虑处理过程中排出污泥和污泥处理系统的高程布置。

确定系统的高程布置后, 应绘制高程布置图。

第五节 设计实例

某制浆造纸股份有限公司以麦草生产高档文化用纸, 原有以表曝氧化沟 (引进) 为主体好氧处理工艺, 日处理量 $25\,000\text{m}^3/\text{d}$ 。由于新上 3.4 万 t/a 漂白草浆生产线, 日排水量 3 万 m^3 。新建能力 3 万 m^3/d 污水处理场 1 座。

1. 水质水量

(1) 废水水量水质

日处理 3 万 m^3/d ，最大处理能力 3.6 万 m^3/d 。

$\text{pH}=8\sim 10$

$\text{COD} \leq 2200\text{mg/L}$

$\text{BOD}_5 \leq 800\text{mg/L}$

$\rho(\text{SS}) \leq 1800\text{mg/L}$

色度 ≤ 550 倍(稀释倍数,下同)

(2) 出水要求水质(地方标准)

$\text{pH}=6\sim 9$

$\text{COD} \leq 280\text{mg/L}$

$\text{BOD}_5 \leq 80\text{mg/L}$

$\rho(\text{SS}) \leq 90\text{mg/L}$

色度 ≤ 80 倍

2. 工艺流程的确定

根据同类废水的试验,工程运行经验和操作实践,以及厂方提供的占地范围和使用面积,地质评价,确定处理流程如图 9-1 所示。

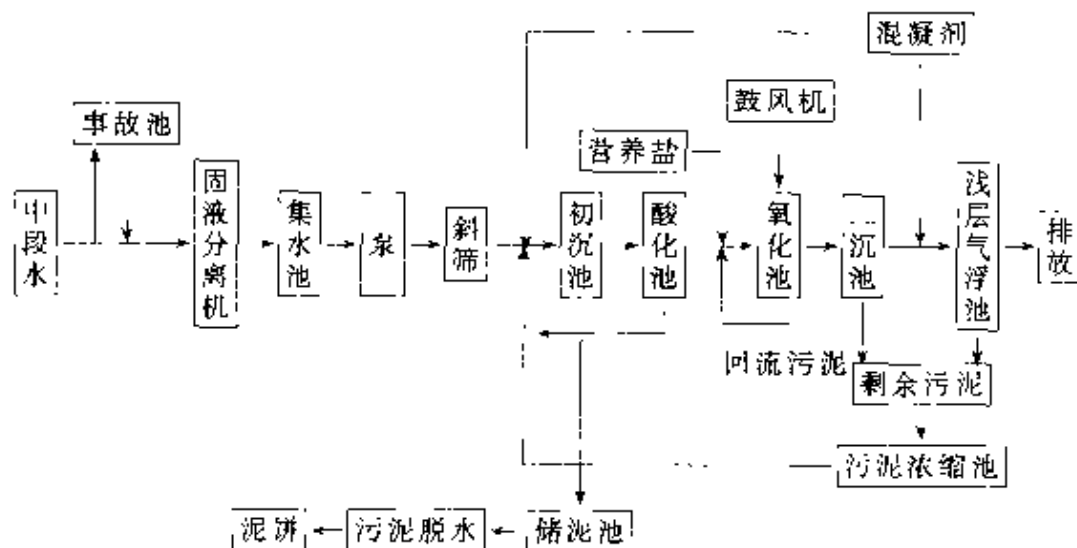


图 9-1 工艺流程示意图

在所选的流程中:

- ① 斜筛采用 60 目, 尼龙网筛。
- ② 氧化沟采用全程曝气, 减少液面泡沫对氧传递的隔断影响。

③ 剩余污泥回流至初沉池,以提高沉淀效果及去除率;所有脱水污泥均以初沉污泥流出,有利于污泥脱水。

④ 流程中加入厌氧段或兼气段,对减少泡沫、脱色和COD稳定达标是必要的。

⑤ 浅层气浮主要为了脱色,并由于占地少而在中段水和白水回收上广泛应用。

⑥ 由于流程选择得当,因而占地面积少,仅为1.88万m²。

⑦ 能耗较小,设备装机容量965kW,运行功率695kW。

⑧ 总投资2154.1万元,吨水运行费用0.567元(不含折旧、大修费)。

参 考 文 献

- 1 姚雨森等. 城市给水排水. 北京:中国建筑工业出版社,1986
- 2 张自杰等. 环境工程手册(水污染防治卷). 北京:高等教育出版社,1996
- 3 毛梯和等. 化工废水处理技术. 北京:化学工业出版社,2000
- 4 高廷耀等. 水污染控制工程. 北京:高等教育出版社,1989
- 5 顾夏生. 水处理工程. 北京:清华大学出版社,1985

附录一 中华人民共和国水污染防治法实施细则

(2000年3月20日发布施行)

第一章 总 则

第一条 根据《中华人民共和国水污染防治法》(以下简称水污染防治法),制定本实施细则。

第二章 水污染防治的监督管理

第二条 依照水污染防治法第十条规定编制的流域水污染防治规划,应当包括下列内容:

- (一)水体的环境功能要求;
- (二)分阶段达到的水质目标及时限;
- (三)水污染防治的重点控制区域和重点污染源,以及具体实施措施;
- (四)流域城市排水与污水处理设施建设规划。

第三条 县级以上人民政府水行政主管部门在确定大、中型水库坝下最小泄流量时,应当维护下游水体的自然净化能力,并征求同级人民政府环境保护部门的意见。

第四条 向水体排放污染物的企业事业单位,必须向所在地的县级以上地方人民政府环境保护部门提交《排污申报登记表》。

企业事业单位超过国家规定的或者地方规定的污染物排放标准排放污染物的,在提交《排污申报登记表》时,还应当写明超过污染物排放标准的原因及限期治理措施。

第五条 企业事业单位需要拆除或者闲置污染物处理设施的,必须事先向所在地的县级以上地方人民政府环境保护部门申报,并写明理由。环境保护部门应当自收到申报之日起1个月内作出同意或者不同意的决定,并予以批复;逾期不批复的,视为同意。

第六条 对实现水污染物达标排放仍不能达到国家规定的水环境质量标准的水体,可以实施重点污染物排放总量控制制度。

国家确定的重要江河流域的总量控制计划,由国务院环境保护部门会同国

务院有关部门商有关省、自治区、直辖市人民政府编制，报国务院批准。其他水体的总量控制计划，由省、自治区、直辖市人民政府环境保护部门会同同级有关部门商有关地方人民政府编制，报省、自治区、直辖市人民政府批准；其中，跨省、自治区、直辖市的水体的总量控制计划，由有关省、自治区、直辖市人民政府协商确定。

第七条 总量控制计划应当包括总量控制区域、重点污染物的种类及排放总量、需要削减的排污量及削减时限。

第八条 对依法实施重点污染物排放总量控制的水体，县级以上地方人民政府应当依据总量控制计划分配的排放总量控制指标，组织制定本行政区域内该水体的总量控制实施方案。

总量控制实施方案应当确定需要削减排污量的单位、每一排污单位重点污染物的种类及排放总量控制指标、需要削减的排污量以及削减时限要求。

第九条 分配重点污染物排放总量控制指标，应当遵循公开、公平、公正的原则，并按照科学、统一的标准执行。总量控制指标分配办法由国务院环境保护部门商国务院有关部门制定

第十条 县级以上地方人民政府环境保护部门根据总量控制实施方案，审核本行政区域内向该水体排污的单位的重点污染物排放量，对不超过排放总量控制指标的，发给排污许可证；对超过排放总量控制指标的，限期治理，限期治理期间，发给临时排污许可证。具体办法由国务院环境保护部门制定。

第十一条 总量控制实施方案确定的削减污染物排放量的单位，必须按照国务院环境保护部门的规定设置排污口，并安装总量控制的监测设备。

第十二条 国家确定的重要江河流域所在地的省、自治区、直辖市人民政府，应当执行国务院批准的省界水体适用的水环境质量标准。

第十三条 国家确定的重要江河流域的省界水体的水环境质量状况监测，必须按照国务院环境保护部门制定的水环境质量监测规范执行。

第十四条 城市建设管理部门应当根据城市总体规划，组织编制城市排水和污水处理专业规划，并按照规划的要求组织建设城市污水集中处理设施。

第十五条 城市污水集中处理设施出水水质，按照国家规定的或者地方规定的污染物排放标准执行。

城市污水集中处理的营运单位，应当对城市污水集中处理设施的出水水质负责。

环境保护部门应当对城市污水集中处理设施的出水水质和水量进行抽样检查。

第十六条 被责令限期治理的排污单位，应当向作出限期治理决定的人民政府的环境保护部门提交治理计划，并定期报告治理进度。

作出限期治理决定的人民政府的环境保护部门，应当检查被责令限期治理的排污单位的治理情况，对完成限期治理的项目进行验收。

被责令限期治理的排污单位，必须按期完成治理任务；因不可抗力不能在规定的期限内完成治理任务的，必须在不可抗力情形发生后1个月内，向作出限期治理决定的人民政府的环境保护部门提出延长治理期限申请，由作出限期治理决定的人民政府审查决定。

第十七条 环境保护部门和海事、渔政管理机构对管辖范围内向水体排放污染物的单位进行现场检查时，应当出示行政执法证件或者佩戴行政执法标志。

第十八条 环境保护部门和海事、渔政管理机构进行现场检查时，根据需要，可以要求被检查单位提供下列情况和资料：

- (一) 污染物排放情况；
- (二) 污染物治理设施及其运行、操作和管理情况；
- (三) 监测仪器、仪表、设备的型号和规格以及检定、校验情况；
- (四) 采用的监测分析方法和监测记录；
- (五) 限期治理进展情况；
- (六) 事故情况及有关记录；
- (七) 与污染有关的生产工艺、原材料使用的资料；
- (八) 与水污染防治有关的其他情况和资料。

第十九条 企业事业单位造成水污染事故时，必须立即采取措施，停止或者减少排污，并在事故发生后48小时内，向当地环境保护部门作出事故发生的时间、地点、类型和排放污染物的种类、数量、经济损失、人员受害及应急措施等情况的初步报告；事故查清后，应当向当地环境保护部门作出事故发生的原因、过程、危害、采取的措施、处理结果以及事故潜在危害或者间接危害、社会影响、遗留问题和防范措施等情况的书面报告，并附有关证明文件。

环境保护部门收到水污染事故的初步报告后，应当立即向本级人民政府和上一级人民政府环境保护部门报告，有关地方人民政府应当组织有关部门对事故发生的原因进行调查，并采取有效措施，减轻或者消除污染。县级以上人民政府环境保护部门应当组织对事故可能影响的水域进行监测，并对事故进行调查处理。

船舶造成水污染事故时，必须立即向就近的海事管理机构报告。造成渔业

水体污染事故的，必须立即向事故发生地的渔政管理机构报告。海事或者渔政管理机构接到报告后，应当立即向本级人民政府的环境保护部门通报情况，并及时开展调查处理工作。

水污染事故发生或者可能发生跨行政区域危害或者损害的，事故发生地的县级以上地方人民政府应当及时向受到或者可能受到事故危害或者损害的有关地方人民政府通报事故发生的时间、地点、类型和排放污染物的种类、数量以及需要采取的防范措施等情况。

第三章 防止地表水污染

第二十条 跨省、自治区、直辖市的生活饮用水地表水源保护区，由有关省、自治区、直辖市人民政府协商划定；协商不成的，由国务院环境保护部门会同国务院水利、国土资源、卫生、建设等有关部门提出划定方案，报国务院批准。

其他生活饮用水地表水源保护区的划定，由有关市、县人民政府协商提出划定方案，报省、自治区、直辖市人民政府批准；协商不成的，由省、自治区、直辖市人民政府环境保护部门会同同级水利、国土资源、卫生、建设等有关部门提出划定方案，报省、自治区、直辖市人民政府批准。

生活饮用水地表水源保护区分为一级保护区和二级保护区。

第二十一条 生活饮用水地表水源一级保护区内的水质，适用国家《地面水环境质量标准》Ⅱ类标准；二级保护区内的水质，适用国家《地面水环境质量标准》Ⅲ类标准。

第二十二条 生活饮用水地表水源一级保护区的保护，依照水污染防治法第二十条的规定执行。

第二十三条 禁止在生活饮用水地表水源二级保护区内新建、扩建向水体排放污染物的建设项目。在生活饮用水地表水源二级保护区内改建项目，必须削减污染物排放量。

禁止在生活饮用水地表水源二级保护区内超过国家规定的或者地方规定的污染物排放标准排放污染物。

禁止在生活饮用水地表水源二级保护区内设立装卸垃圾、油类及其他有毒有害物品的码头。

第二十四条 利用工业废水和城市污水进行灌溉的，县级以上地方人民政府农业行政主管部门应当组织对用于灌溉的水质及灌溉后的土壤、农产品进行定期监测，并采取相应措施，防止污染土壤、地下水和农产品。

第二十五条 在内河航行的船舶,应当配置符合国家规定的防污设备,并持有船舶检验部门签发的合格证书。

船舶无防污设备或者防污设备不符合国家规定的,应当限期达到规定的标准。

第二十六条 在内河航行的船舶,必须持有海事管理机构规定的防污文书或者记录文书。在内河航行的150总吨以上的油轮和400总吨以上的非油轮,必须持有油类记录本。

第二十七条 港口或者码头应当配备含油污水和垃圾的接收与处理设施。接收与处理设施由港口经营单位负责建设、管理和维护。

在内河航行的船舶不得向水体排放废油、残油和垃圾。在内河航行的客运、旅游船舶,必须建立垃圾管理制度。

第二十八条 在港口的船舶进行下列作业,必须事先向海事管理机构提出申请,经批准后,在指定的区域内进行:

- (一) 冲洗载运有毒货物、有粉尘的散装货物的船舶甲板和舱室;
- (二) 排放压舱、洗舱和机舱污水以及其他残余物质;
- (三) 使用化学消油剂。

第二十九条 船舶在港口或者码头装卸油类及其他有毒有害、腐蚀性、放射性货物时,船方和作业单位必须采取预防措施,防止污染水体。

第三十条 船舶发生事故,造成或者可能造成水体污染的,海事管理机构应当组织强制打捞清除或者强制拖航,由此支付的费用由肇事船方承担。

第三十一条 造船、修船、拆船、打捞船舶的单位,必须配备防污设备和器材;进行作业时,应当采取预防措施,防止油类、油性混合物和其他废弃物污染水体。

第四章 防止地下水污染

第三十二条 生活饮用水地下水源保护区,由县级以上地方人民政府环境保护部门会同同级水利、国土资源、卫生、建设等有关行政主管部门,根据饮用水水源地所处的地理位置、水文地质条件、供水量、开采方式和污染源的分布提出划定方案,报本级人民政府批准。

生活饮用水地下水源保护区的水质,适用国家《地下水质量标准》Ⅱ类标准。

第三十三条 禁止在生活饮用水地下水源保护区内从事下列活动:

- (一) 利用污水灌溉;
- (二) 利用含有毒污染物的污泥作肥料;

(一) 使用剧毒和高残留农药;

(四) 利用储水层孔隙、裂隙、溶洞及废弃矿坑储存石油、放射性物质、有毒化学品、农药等

第三十四条 开采多层地下水时,对下列含水层应当分层开采,不得混合开采:

(一) 半咸水、咸水、卤水层;

(二) 已受到污染的含水层;

(三) 含有毒有害元素并超过生活饮用水卫生标准的水层;

(四) 有医疗价值和特殊经济价值的地下热水、温泉水和矿泉水。

第三十五条 揭露和穿透含水层的勘探工程,必须按照有关规范要求,严格做好分层止水和封孔工作。

第三十六条 矿井、矿坑排放有毒有害废水,应当在矿床外围设置集水工程,并采取有效措施,防止污染地下水。

第三十七条 人工回灌补给地下饮用水的水质,应当符合生活饮用水水源的水质标准,并经县级以上地方人民政府卫生行政主管部门批准。

第五章 法 律 责 任

第三十八条 依照水污染防治法第四十六条第一款第(一)项、第(二)项、第(四)项规定处以罚款的,按照下列规定执行:

(一) 拒报或者谎报国务院环境保护部门规定的有关污染物排放申报登记事项的,可以处1万元以下的罚款;

(二) 拒绝环境保护部门或者海事、渔政管理机构现场检查,或者弄虚作假的,可以处1万元以下的罚款;

(三) 不按照国家规定缴纳排污费或者超标排污费的,除追缴排污费或者超标排污费及滞纳金外,可以处应缴数额50%以下的罚款

第三十九条 依照水污染防治法第四十六条第一款第(三)项规定处以罚款的,按照下列规定执行:

(一) 向水体排放剧毒废液,或者将含有汞、镉、砷、铬、氰化物、黄磷等可溶性剧毒废渣向水体排放、倾倒或者直接埋入地下的,可以处10万元以下的罚款;

(二) 向水体排放、倾倒放射性固体废弃物、油类、酸液、碱液或者含有高、中放射性物质的废水的,可以处5万元以下的罚款;

(三) 向水体排放船舶的残油、废油,或者在水体清洗装贮过油类、有毒污

染物的车辆和容器的，可以处1万元以下的罚款；

（四）向水体排放、倾倒工业废渣、城市生活垃圾，或者在江河、湖泊、运河、渠道、水库最高水位线以下的滩地和岸坡存放固体废弃物的，可以处1万元以下的罚款；

（五）向水体倾倒船舶垃圾的，可以处2000元以下的罚款；

（六）企业事业单位利用溶洞排放、倾倒含病原体的污水或者其他废弃物的，可以处2万元以下的罚款；利用渗井、渗坑、裂隙排放含有毒污染物的废水的，可以处5万元以下的罚款；

（七）企业事业单位使用无防止渗漏措施的沟渠、坑塘等输送或者存放含病原体的污水或者其他废弃物的，可以处1万元以下的罚款；使用无防止渗漏措施的沟渠、坑塘等输送或者存放含有毒污染物的废水的，可以处2万元以下的罚款。

第四十条 依照水污染防治法第四十七条规定处以罚款的，可以处10万元以下的罚款。

第四十一条 依照水污染防治法第四十八条规定处以罚款的，可以处10万元以下的罚款。

第四十二条 依照水污染防治法第五十二条第一款处以罚款的，可以处20万元以下的罚款。

第四十三条 依照水污染防治法第五十三条规定处以罚款的，按照下列规定执行：

（一）对造成水污染事故的企业事业单位，按照直接损失的20%计算罚款，但是最高不得超过20万元；

（二）对造成重大经济损失的，按照直接损失的30%计算罚款，但是最高不得超过100万元。

第四十四条 不按照排污许可证或者临时排污许可证的规定排放污染物的，由颁发许可证的环境保护部门责令限期改正，可以处5万元以下的罚款；情节严重的，并可以吊销排污许可证或者临时排污许可证。

第四十五条 违反本细则第十一条的规定，未按照规定设置排污口、安装总量控制监测设备的，由环境保护部门责令限期改正，可以处1万元以下的罚款。

第四十六条 违反本细则第二十三条第一款的规定，在生活饮用水地表水二级保护区内新建、扩建向水体排放污染物的建设项目的，或者改建项目未削减污染物排放量的，由县级以上人民政府按照规定的权限责令停业或者

关闭。

违反本细则第二十三条第一款的规定，在生活饮用水地表水源二级保护区内，超过国家规定的或者地方规定的污染物排放标准排放污染物的，由县级以上人民政府责令限期治理，可以处 10 万元以下的罚款；逾期未完成治理任务的，由县级以上人民政府按照规定的权限责令停业或者关闭。

违反本细则第二十三条第二款的规定，在生活饮用水地表水源二级保护区内，设立装卸垃圾、油类及其他有毒有害物品码头的，由县级以上人民政府环境保护部门责令限期拆除，可以处 10 万元以下的罚款。

第四十七条 违反本细则第三十三条第（四）项的规定，利用储水层孔隙、裂隙、溶洞及废弃矿坑储存石油、放射性物质、有毒化学品、农药的，由县级以上地方人民政府环境保护部门责令改正，可以处 10 万元以下的罚款。

第四十八条 缴纳排污费、超标排污费或者被处以警告、罚款的单位，不免除其消除污染、排除危害和赔偿损失的责任。

第六章 附 则

第四十九条 本细则自发布之日起施行。1989 年 7 月 12 日国务院批准、国家环境保护局发布的《中华人民共和国水污染防治法实施细则》同时废止。

附录二

国家环境保护标准

GWPB2- 1999
代替 GB 3544—92

造纸工业水污染物排放标准

Discharge Standard of Water Pollutants
for Paper Industry

1999 XX-XX 发布

2001 01 01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，促进造纸工业生产工艺和水污染治理技术进步，防治水污染，制定本标准。

本标准是对 GB 3544—92《造纸工业水污染物排放标准》的修订。

修订的主要原则是：以吨产品负荷为控制基点，以碱回收+二级生化，并辅助以适当的物化处理为技术依托，确定造纸工业吨产品最高允许污染物排放量（吨产品负荷）和日均最高水污染物排放浓度。

本标准不再分级，对于排入城镇污水处理厂的造纸企业废水，应达到地方规定的污水处理厂进水标准。

本标准对原标准的指标值进行了调整，和原标准第二时间段二级标准值相比，BOD、SS 加严，COD_{Cr}基本保持不变，排水量加严。

本标准从实施之日起，代替 GB 3544—92。

本标准首次发布 1983 年，1992 年第一次修订，本次为第二次修订。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

国家环境保护标准

GWPB2—1999

代替 GB3544—92

造纸工业水污染物排放标准

Discharge standard of water pollutants
for paper industry

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按生产工艺规定了造纸工业吨产品日均最高允许排水量,日均最高允许排放浓度和吨产品最高允许水污染物排放量。

1.2 适用范围

本标准适用于造纸工业的制浆、造纸和制浆造纸联合企业的废水排放管理、以及造纸工业建设项目环境影响评价、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的废水排放管理。

2 引用标准

下列标准所含的条文,在本标准中被引用即成为本标准的条文,与本标准同效。

GB 3097—1997 海水水质标准

GHZB1—1999 地表水环境质量标准

GB 6920—86 水质 pH值的测定 玻璃电极法

GB 7488—87 水质 五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀释与接种法

GB 11901—89 水质 悬浮物的测定 重量法

GB 11914—89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

GB/T 15959—1995 水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法

当上述标准被修订时,应使用其最新版本。

3 技术内容

3.1 排入(GB 3838 中Ⅲ类水域(水体保护区除外)、Ⅳ、Ⅴ类水域和 GB 3097 中二、三、四类海域的造纸工业废水,应根据生产工艺分别执行本标准规定的标准值。

3.2 排入设置二级污水处理厂城镇下水道的造纸工业废水,应达到地方规定的污水处理厂进水标准。

3.3 标准值 2001 年 1 月 1 日起,造纸工业的水污染物排放均执行表 1 规定的标准值。

3.4 废纸制浆企业的废水排放按有、无脱墨工艺分别执行漂白木浆和本色木浆标准。

化学机械制浆企业的废水排放按有、无漂白工艺分别执行漂白木浆和本色木浆标准。

表 1: 造纸工业水污染物排放标准值

类别	项 目		排水量 ³⁾ m ³ t 产品	生化需氧量 (BOD ₅)		化学需氧量 (COD _{Cr})		悬浮物 (SS)		可吸附有 机卤化物 (AOX) ⁴⁾		pH
	单 位	位		kg/ t 产品	mg/L	kg/ t 产品	mg/L	kg/ t 产品	mg/L	kg/t 产品	mg/L	
制 浆、 制浆造 纸 ¹⁾	木 浆	本色	150	10.5	70	52.5	350	15	100			6-9
		漂白	220	15.4	70	88	400	22	100	2.64	12	6-9
	非 木浆	本色	100	10	100	40	400	10	100			6-9
		漂白	300	30	100	135	450	30	100	2.7	9	6-9
造纸 ²⁾	一般机制 纸、纸板		50	3.6	60	6	100	6	100			6-9

注:1)制浆、制浆造纸:单纯制浆或浆纸产量平衡的生产。

2)造纸:单纯造纸或纸产量大于浆产量的造纸生产。

3)排水量为生产工艺参考指标。

4)AOX(可吸附有机卤化物)为参考指标。

4 监测与实施

4.1 采样点

采样点设在企业废水排放口。在排放口必须设置永久性排污口标志、污水

流量连续计量装置和污水比例采样装置。

4.2 采样频率

采样频率按生产周期确定。生产周期在 8 小时以内的，每 2 小时采集一次；生产周期大于 8 小时的，每 4 小时采集一次。

4.3 排水量

排水量包括制浆和造纸生产排水量，不包括化学制备排水、间接冷却排水、厂区生活排水及厂内锅炉、电站排水量。

排水量和排放浓度按日均值计算。

4.4 产品产量的统计

制浆、造纸或制浆造纸联合企业的原材料使用量、产品产量等，以法定月报表为准。根据企业实际正常生产天数，计算出各类产品的日均产量。

4.5 混合废水标准值的确定

制浆、制浆造纸与造纸生产废水混合排放时，其污染物排放指标按附录 A 方法计算。

4.6 测定

本标准采用的测定方法按表 2 执行。

表 2：污染物项目测定方法

序 号	项 目	测定方法	方法标准号
1	BOD ₅	稀释与接种法	GB 7488-86
2	COD _{Cr}	重铬酸钾法	GB 11914-87
3	SS	重量法	GB 11901-89
4	pH	玻璃电极法	GB 6920-89
5	AOX	微库仑法	GB/T 15959-1995

5 标准实施监督

5.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

5.2 省、自治区、直辖市人民政府对执行国家水污染物排放标准不能保证达到水环境功能要求时，可以制定严于国家水污染物排放标准的地方水污染物排放标准，并报国家环境保护行政主管部门备案。

附录 A 混合废水标准值确定

制浆、制浆造纸与造纸生产废水混合排放时，采用如下方法计算吨产品日

均最高允许排水量、水污染物日均最高允许排放浓度和吨产品最高允许水污染物排放量

$$Q_{\text{混合}} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Y_i}$$

$$C_{\text{混合}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Q_i Y_i} = \frac{\sum_{i=1}^n L_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Q_i Y_i}$$

$$L_{\text{混合}} = \frac{\sum_{i=1}^n L_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Y_i} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Y_i} = Q_{\text{混合}} C_{\text{混合}}$$

式中 $Q_{\text{混合}}$ ——吨产品日均最高允许排水量

$C_{\text{混合}}$ ——水污染物日均最高允许排放浓度

$L_{\text{混合}}$ ——吨产品最高允许水污染物排放量

Q_i ——不同产品适用的吨产品日均最高允许排水量

C_i ——不同产品适用的水污染物日均最高允许排放浓度

L_i ——不同产品适用的吨产品最大允许水污染物排放量

Y_i ——不同产品的日均生产量